

# **Substantielle Charakterisierung von Produkten einer Abfallpyrolyseanlage**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Reiner Rosemann  
aus Braunschweig

1998

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir

2. Referent: Prof. Dr. H. Hopf

eingereicht am: 09.06.1998

mündliche Prüfung (Disputation) am: 07.09.1998

**Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir und Herrn Prof. Dr. H. Hopf möchte ich für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit danken.**

**Priv.-Doz. Dr. Wilhelm Lorenz danke ich für die ständige Gesprächsbereitschaft und die Hilfestellung in allen Fragen der Analytik.**

**Den Mitarbeitern von der Salzgitter-Pyrolyse-GmbH sowie den Kokereierwerken der Salzgitter AG (ehemals Preussag Stahl AG) danke ich für die Bereitstellung des Untersuchungsmaterials.**

**Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik.**

**Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Saina für ihre Liebe und ihr Verständnis in dieser durch Trennung gekennzeichneten Zeit bedanken.**

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

- 1) R. Rosemann, W. Lorenz, M. Bahadir, H. Hopf, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Benzenes and Biphenyls – Pollutants in Products of a Waste Pyrolysis Plant, *Fres. Envir. Bull.* 7 (1998) 289-294
- 2) F. Otto, G. Leupold, H. Parlar, R. Rosemann, M. Bahadir, H. Hopf, Chlorinated diphenokines – a new class of dioxine isomeric compounds discovered in flyash-, slag- and pyrolysissoil samples by a new analytical method using HPLC-ECD and HRGC-MS, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2831-2838

<b>1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN CHEMIEROHSTOFFEN</b>	<b>5</b>
2.1. Geschichtlicher Hintergrund	5
2.2. Verfahren zur Erzeugung von Aromaten	6
<b>3. ABFÄLLE ALS ENERGIETRÄGER</b>	<b>8</b>
3.1. Pyrolyse von Abfällen zur Erzeugung von Energie und chem. Rohstoffen	9
<b>4. BESCHREIBUNG DER PYROLYSEANLAGE DER SPG</b>	<b>15</b>
4.1. Verfahrensablauf	15
4.2. Massenbilanz der Pyrolyseanlage	17
<b>5. PYROLYSE</b>	<b>19</b>
5.1. Pyrolyse als Instrument in der Chemie	22
<b>6. CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZEN</b>	<b>23</b>
6.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	23
6.2. Polycyclische aromatische schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe (PASH)	28
6.3. BTX-Aromaten	29
6.4. Phenole	30
<b>7. MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>32</b>
7.1. Eingesetzte Chemikalien	32
7.2. Probenbeschreibung	33

<b>7.3. IR-Spektroskopie</b>	<b>38</b>
<b>7.4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</b>	<b>38</b>
<b>7.5. Elementaranalysen</b>	<b>38</b>
<b>7.6. Bestimmung des TOC-Gehalts von Pyrolysekoks</b>	<b>38</b>
<b>7.7. Bestimmung des Schwefelgehalts von Pyrolyseölen</b>	<b>39</b>
<b>7.8. Screening von leichtflüchtigen Substanzen mit Headspace-GC/MS</b>	<b>40</b>
<b>7.9. Bestimmung von BTX-Aromaten in Pyrolyseölen</b>	<b>41</b>
<b>7.10. Screeninganalyse von Pyrolyseölproben</b>	<b>41</b>
<b>7.11. Geräte und Meßparameter zur Best. von PAH, PASH und Phenolen</b>	<b>42</b>
<b>7.12. Bestimmung von PAH und PASH in Pyrolysekoks</b>	<b>44</b>
<b>7.13. Durchführung von Laborpyrolysen</b>	<b>44</b>
<b>7.14. Qualitätssicherung</b>	<b>46</b>
<b>7.15. Abfallentsorgung</b>	<b>46</b>
<b>8. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>47</b>
<b>8.1. IR-Spektroskopie</b>	<b>47</b>
<b>8.2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</b>	<b>51</b>
<b>8.3. Elementaranalysen</b>	<b>53</b>
<b>8.4. Bestimmung wichtiger Stoffklassen in Pyrolyseölen</b>	<b>55</b>
<b>8.5. Aufarbeitungsschema und Wiederfindungsraten</b>	<b>58</b>
<b>8.6. BTX-Aromaten in Leichtölen</b>	<b>61</b>
<b>8.7. BTX-Aromaten in Schwerölen</b>	<b>65</b>

<b>8.8. EPA-PAH in Leichtölen</b>	<b>66</b>
<b>8.9. EPA-PAH in Schwerölen</b>	<b>70</b>
<b>8.10. Weitere PAH in Leichtölen</b>	<b>71</b>
<b>8.11. Weitere PAH in Schwerölen</b>	<b>74</b>
<b>8.12. PASH in Leicht- und Schwerölen</b>	<b>75</b>
<b>8.13. Phenol, Kresole und Dimethylphenole in Leicht- und Schwerölen</b>	<b>77</b>
<b>8.14. BTX-Aromaten und PAH in BTX-Ölen</b>	<b>79</b>
<b>8.15. Pyrolysekoks</b>	<b>81</b>
<b>8.16. Vergleich von Pyrolyseölen mit Kokereiprodukten und Mineralölen</b>	<b>83</b>
<b>8.17. Inputmaterialbezogene Pyrolysen</b>	<b>88</b>
<b>8.18. Einfluß des Inputmaterials auf die Bildung von PAH</b>	<b>88</b>
<b>8.19. Einfluß der Pyrolysetemperatur auf die Bildung von PAH</b>	<b>92</b>
<b>8.20. Einfluß der Verweilzeit auf die Bildung von PAH</b>	<b>94</b>
<b>9. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>97</b>
<b>10. LITERATUR</b>	<b>99</b>

# Abkürzungsverzeichnis

ASN	Abfallschlüsselnummer
BTX	Benzol-Toluol-Xylol
Cbz	chlorierte Benzole
DBA	Deutsche Babcock AG
De-Nox	katalytische Rauchgasentstickung
EE	Essigsäureethylester
GC	Gaschromatographie
i. D.	innerer Durchmesser
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ITD	Ion Trap Detector
KAS	Kaltaufgabesystem
Krw-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
KWU	Kraftwerksunion
LD50	letale Dosis 50
Log POW	Logarithmus des n-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten
MSD	massenselektiver Detektor
NGS	Niedersächsische Gesellschaft zur Entsorgung von Sonderabfällen
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PAH	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PANH	Polycyclische Stickstoffhaltige Aromatische Kohlenwasserstoffe
PASH	Polycyclische Schwefelhaltige Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane
PKA	Pyrolysekraftanlagen
SASOL	South African Gas & Oil Corporation
SIM	Single Ion Monitoring
SNCR	nichtkatalytische Rauchgasentstickung
SPG	Salzgitter Pyrolyse GmbH
TOC	Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff
TVO	Trinkwasserverordnung
US-EPA	Amerikanische Umweltbehörde



# 1. Einleitung und Zielsetzung

Abfallvermeidung und -entsorgung stellen zentrale Aufgaben für die Industriestaaten in den kommenden Jahren dar. Gerade überwachungsbedürftige Abfälle aus Industrie und Gewerbe müssen bisher auf Sonderabfalldeponien abgelagert bzw. in Sonderabfallverbrennungsanlagen beseitigt werden.

Durch das steigende Abfallaufkommen bei knapper werdendem Deponieraum sind neue Konzepte zur Entsorgung erforderlich, wobei sich Pyrolyseverfahren als Alternative zur bisher angewandten Hochtemperaturverbrennung anbieten.

Einige Beispiele sind in **Tab. 1** aufgeführt, die erhebliche Unterschiede in Bezug auf die Größe, Fahrweise und Pyrolyseprodukte aufweisen. So existieren weltweit eine Reihe von Technikumsanlagen jedoch nur wenige großtechnische Anlagen, von denen die meisten über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen sind. Die bekanntesten Pyrolyseverfahren wie Siemens-Schwelbrennverfahren, Noell-Konversionsverfahren und Thermoselectverfahren werden im weiteren Verlauf noch genauer besprochen.

Das Hauptargument der Befürworter der Pyrolyseverfahren ist neben der Erzeugung von speicherbaren und transportfähigen Energieträgern wie Pyrolysegasen und -ölen die Erzeugung von aromatischen Chemierohstoffen. Arbeitet das Verfahren bei erhöhten Temperaturen von über 600 °C, so enthalten die Pyrolyseprodukte erhebliche Anteile an aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol, Naphthalin und Phenanthren. Dabei handelt es sich um Substanzen, die wichtige Grundstoffe der chemischen Industrie darstellen.

Damit treten diese Pyrolyseverfahren in direkte Konkurrenz zu den klassischen Methoden der Aromatenerzeugung, wie der Verkokung von Steinkohle, der Kohleverflüssigung oder dem katalytischen Cracken von Mineralölen, die im folgenden Kapitel jeweils kurz beschrieben werden.

Gerade dieser Aspekt der Gewinnung aromatischer Chemierohstoffe durch die Pyrolyse von Industrieabfällen und einer damit einhergehenden Vermarktung der Pyrolyseöle spielte eine wichtige Rolle bei der Entscheidung gegen die Müllverbrennung herkömmlichen Stils und für den Bau der untersuchten Pyrolyseanlage.

**Tab. 1: Übersicht über einige Pyrolyseverfahren [1-5]**

Kurzbezeichnung	Verfahren	Produkte	Bemerkungen
Mitsubishi	Schmelzkessel, indirekte Heizung 500 °C	Öl, versch. Gase	0,1 t/h, Tokyo, Japan
Union Carbide	Extruder, indirekte Heizung, 420-600 °C	Wachse	Pilot-Anlage, USA
Vöest Alpine	Schachtofen, direkte Heizung, 500-700 °C	Gas, Dampf	0,65 t/h, Pilot-Anlage, Linz, Österreich
Waterloo University	Kurzzeit-Pyrolyse, 500-700 °C	Öl, Gas	Labor-Anlage, Waterloo, Kanada
West Virginia University	Zwei Wirbelschichten, eine ist oxidierend	Energie	Labor-Anlage, West Virginia University, USA
BASF Verfahren	Rührkessel-Kaskade, um 400 °C	Pyrolyseöle, Gas, HCl	Pilotanlage, 1,7 t/h, Ludwigshafen, Deutschland
DBA-Verfahren	Drehtrommel, indirekt beheizt, 450 bis 500°C	Energie	6 t/h-Anlage in Burgau, Günzburg
Ebara	zwei Wirbelschichten, eine oxidierend	Energie	4 t/h-Anlage in Yokohama, Japan
Kobe Steel	Drehtrommel, indirekt beheizt, 500 bis 700°C	Öl, Gas, Energie	1 t/h-Anlage in Kobe, Japan
KWU-Verfahren	Drehtrommel, indirekt beheizt, 450 bis 700°C	Energie	0,5 t/h-Anlage in Ulm-Wiblingen
<b>Noell-Verfahren</b>	<b>Drehtrommel, indirekt beheizt, 650 bis 700 °C</b>	<b>Pyrolyseöle, Gas, Koks, Energie</b>	<b>6 t/h-Anlage in Salzgitter</b>
PKA-Verfahren	Drehtrommel, indirekt beheizt, 500 bis 700°C	Energie	1 t/h-Anlage in Aalen-Unterkochen
Energas	Drehtrommel, indirekt beheizt, 500 bis 700°C	Energie	150 kg/h-Anlage in Gladbeck
Tsukishama Kikai	zwei Wirbelschichten, eine oxidierend	Energie	3x 6,25 t/h-Anlage in Funabashi, Japan
Hamburger Verfahren	Wirbelschicht, indirekt beheizt, 600 bis 900°C	Pyrolyseöle, Gas, Ruß	20 bis 60 kg/h-Anlage in der Universität Hamburg; Anlage 0,5 t/h in Ebenhausen, Ingolstadt
BC-Verfahren	Drehtrommel, indirekt beheizt	Energie	1 t/h Anlage
VOT-Pyrolyse	Drehtrommel, indirekt beheizt	Öl, Gas, Koks	0,5 t/h Anlage

Diese wird von der Salzgitter-Pyrolyse-GmbH (SPG) unterhalten und wurde 1983/84 auf dem Gelände der ehemaligen Preussag Stahl AG (jetzt: Salzgitter AG) errichtet. Nachdem im mehrjährigen Versuchsbetriebs in 6.200 Betriebsstunden über 10.000 Tonnen verschiedener Abfallarten wie Altreifen, Klärschlämme, Kunststoffe aus Hausmüll sowie Lackschlämme pyrolysiert worden waren [6, 7], erfolgte im Jahr 1992 nach einer Umrüstphase die Genehmigung der Bezirksregierung Braunschweig für den kommerziellen Betrieb der Anlage. Sie wurde Anfang 1996 schließlich in Betrieb genommen und läuft seit Beginn 1997 weitgehend unterbrechungsfrei als bisher weltweit erste und einzige großtechnische Pyrolyseanlage zur Entsorgung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen.

Nachdem in vorhergegangenen Arbeiten die Pyrolyseöle bereits auf ihren Gehalt an chlorierten organischen Spurenschadstoffen wie Chlorbenzole (CBz), polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane (PCDD/F) [8] sowie chlorierte Diphenochinone [9] untersucht worden waren, war es Ziel der vorliegenden Arbeit, Aufschluß über die Art und Konzentration weiterer in den Pyrolyseölen enthaltenen Verbindungen zu erhalten, wobei vor allem kommerziell nutzbare Substanzklassen wie BTX-Aromaten, PAH und Phenole im Vordergrund standen.

Dazu war es erforderlich, nach GC/MS-Screeninguntersuchungen zur Charakterisierung der Hauptinhaltsstoffe eine geeignete Methode zur Aufarbeitung und gleichzeitigen Bestimmung möglichst aller wichtigen enthaltenen Stoffklassen wie BTX-Aromaten, PAH, Methyl-PAH, PASH sowie Phenole zu entwickeln.

Da Probenmaterial wie Leichtöl, Schweröl, BTX-Öl und Pyrolysekoks aus unterschiedlichen Betriebsphasen sowohl des Pilotbetriebs als auch des kommerziellen Betriebs der Pyrolyseanlage vorlagen, sollten Aussagen gemacht werden, ob die während dieser Phasen wechselnden Betriebsbedingungen einen Einfluß auf die Homogenität der Pyrolyseprodukte, d. h. Art und Konzentration der vorliegenden Substanzen haben. So sollte untersucht werden, ob die Zusammensetzung der Pyrolyseöle, wie an anderer Stelle vorhergesagt [10], weitgehend unabhängig von der Art des eingebrachten Inputmaterials ist. Weiterhin wurde die Charakterisierung der Pyrolyseöle durch Bestimmung von Summenparametern wie Schwefelgehalt, Elementaranalysen sowie IR-spektroskopischen und NMR-spektroskopischen Analysen ergänzt. Ein Vergleich der Pyrolyseöle mit Steinkohlenteerölproben sollte schließlich klären, inwieweit die Pyroly-

seöle zum Einsatz als Grundstoffe in der chemischen Industrie zur Gewinnung von Aromaten geeignet sind.

Zusätzlich sollten in einem Laborpyrolyseofen inputmaterialbezogene Pyrolysen durchgeführt werden. Die Pyrolyseexperimente sollten Hinweise darauf geben, ob bestimmte Inputmaterialien zur Bildung besonders toxischer Substanzen wie z. B. halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen führen, bzw. ob bestimmte Inputmaterialien besser oder weniger gut in Bezug auf die Erzeugung von aromatenreichen Pyrolyseölen geeignet sind. Dies sollte durch Variation der Pyrolyseparameter Inputmaterial, Temperatur und die Flußrate erzielt werden.

## 2. Herstellung von aromatischen Chemierohstoffen

Die industrielle Erzeugung chemischer Grundstoffe und Chemikalien der Aliphaten- und Aromatenchemie basiert zwar nach wie vor im wesentlichen auf Erdöl und Erdgas, doch im Zusammenhang mit der Rohölverknappung (Ölkrise 1973/74) besteht wieder Interesse an Verfahren wie der Kohleverflüssigung und –vergasung [11]. Vermehrt wird auch die Pyrolyse von Industrieabfällen als Mittel zur Roh- und Wertstoffgewinnung diskutiert [3, 10].

Allein im Jahr 1995 wurden weltweit 3,25 Milliarden Tonnen Rohöl verbraucht [12]. Der größte Anteil davon wird nach wie vor zur Energieerzeugung als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren verwendet. Berücksichtigt man die Kosten für die synthetische Erzeugung chemischer Substanzen, so erscheint die Verbrennung von fossilen Brennstoffen zur Energieerzeugung unsinnig, da in Kohlen und Erdölen viele wichtige Verbindungen vorwiegend aromatischer und heteroaromatischer Natur vorliegen. Da die weltweiten Erdöl- und Kohlevorkommen begrenzt bzw. zum Teil sehr schwer und nur mit hohem finanziellen Aufwand abbaubar sind, ist es wichtig, alternative Verfahren zur Erzeugung dieser chemischen Grundstoffe zu entwickeln.

### 2.1. Geschichtlicher Hintergrund

Die Geschichte der Aromatenchemie ist eng verknüpft mit der Geschichte des Steinkohlenteeres. Der Steinkohlenteer diente in der Vergangenheit aber zum Teil auch heute noch zur Erzeugung vieler aromatischer Verbindungen, die synthetisch schwer zugänglich sind. So schätzt man, daß er bis zu 10.000 verschiedene Einzelstoffe enthält, von denen bisher ca. 500 identifiziert wurden [13, 14]. Als Entdecker des Steinkohlenteers gilt der deutsche Chemiker Johannes Becher, der im Jahre 1681 gemeinsam mit dem Engländer Henry Serle das englische Patent Nr. 214 zur Herstellung von Teer und Pech erhielt. Dieser Teer fiel bei der Verkokung von Steinkohle zur Leuchtgasgewinnung an und erhielt im 19. Jhdt besondere Bedeutung durch die wachsende Verbreitung der Eisenbahn, da das Steinkohlenteeröl, das durch Destillation der Gaswerksteere gewonnen wurde, zur Imprägnierung der Eisenbahnschwellen diente, die ohne diesen Schutz sehr schnell verrotteten. Dennoch bestand in der Folgezeit ein Überangebot an Steinkohlenteer, was sich jedoch in der Mitte des 19. Jhdt schlagartig änderte. Von diesem Zeit-

punkt an spielte der Steinkohlenteer durch die Entdeckung des darin enthaltenen Anilins und Phenols speziell innerhalb der farbenherstellenden Industrie aber auch für die organische Chemie im allgemeinen eine immer wichtiger werdende Rolle. Mittlerweile werden viele Chemikalien, die früher aus Steinkohlenteer gewonnen wurden, auf synthetischem Wege erzeugt, doch bei der Gewinnung von chemischen Rohstoffen im Kilogramm- oder Tonnenmaßstab ist der Steinkohlenteer nach wie vor von Bedeutung.

## **2.2. Verfahren zur Erzeugung von Aromaten**

Viele aromatische Verbindungen dienen als Ausgangssubstanzen für Kunststoffe, Klebstoffe, Grundkörper für Pflanzenschutzmittel u. v. a. Mit der zunehmenden Industrialisierung reichten die durch Verkokung [13] von Steinkohlen zu Steinkohlenteer gewonnenen aromatischen Verbindungen zur Deckung des Bedarfs nicht mehr aus, so daß in der Vergangenheit weitere Verfahren zur Erzeugung von aromatischen Verbindungen entwickelt wurden. Dazu gehören die Kohlevergasung [13] und die Kohleverflüssigung (Kohlehydrierung und Hydropyrolyse) [13, 15]. Weiterhin werden Aromaten aus Mineralölen gewonnen, z. B. durch Cracken von Kohlenwasserstoffen wie die Dampfpyrolyse [13, 16] (Steamcracking) oder das katalytische Cracken [13, 17]. Die Übertragung der Kohleverflüssigungstechnologie auf Industrieabfälle als Kohleersatz in Pyrolyseanlagen führt ebenfalls zur Erzeugung von aromatenreichen Ölen [18, 19].

### Verkokung [13]

Bei der Verkokung wird Kohle (im Normalfall Steinkohle) unter Luftabschluss auf Temperaturen bis zu 1.200 °C erhitzt. Dabei entstehende Entgasungsprodukte werden auf 80–100 °C gequench, wobei ca. 70 % des Rohteeres abgetrennt werden. Nach weiterer Abkühlung auf 25 °C werden eine Rohbenzolfraktion sowie die restlichen 30 % des Teeres abgeschieden. Die Raffination des Teeres zur Gewinnung der aromatischen Inhaltstoffe findet dann in zentralen Destillationsanlagen statt, wo die Erzeugung von chemischen Grundchemikalien im Vordergrund steht, im Gegensatz zur Mineralöldestillation, die auf die Erzeugung von Destillatschnitten abzielt.

### Kohlevergasung [13, 15]

Bei der Kohlevergasung wird Kohle mit Wasserdampf zu Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>) umgesetzt. Aromatische Kohlenwasserstoffe fallen als Nebenprodukte nur beim Fest-

bettverfahren (Lurgi-Verfahren) an. Der Vergasungsteer ist vom Aromatisierungsgrad allerdings niedriger als der Steinkohlenteer und entspricht eher dem Schwelteer. Das Synthesegas wird bei ca. 180 °C an einem Eisen- bzw. Kobalt-Katalysator weitgehend zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen umgesetzt (Fischer-Tropsch-Verfahren). Der Aromatenanteil ist abhängig vom Reaktortyp. So kann er beispielsweise in den Anlagen der South African Oil & Gas Corporation SASOL II bzw. III (Fluidbett) aufgrund der um 100 °C höheren Betriebstemperatur bei bis zu 10 % liegen.

### Kohlehydrierung [13, 15, 16]

Die Kohlehydrierung wird bei Temperaturen von ca. 500 °C unter Zusatz eines Wasserstofflieferanten wie Tetralin oder Dekalin durchgeführt. Zunächst erfolgt ein thermisches Cracken der Kohleinhaltstoffe. Beim Bindungsbruch werden dann die freien Valenzen schnell durch vorliegende Wasserstoffradikale abgesättigt. Die Bildung kleiner Fragmente wird dadurch unterbunden, und es entstehen vorwiegend flüssige, aromatenreiche Produkte. Heutzutage verwendet man anstelle von Tetralin als Wasserstofflieferant reinen Wasserstoff unter hohem Druck an einem Eisenkatalysator.

Die Hydropyrolyse läuft ähnlich wie die Kohlehydrierung ab, allerdings bei deutlich höherer Temperatur von ca. 900 °C. Der Vorteil der Hydropyrolyse besteht in einem geringeren Koksaukommen und einer damit einhergehenden Steigerung der Produktion von gasförmigen Kohlenwasserstoffen sowie eines aromatenreichen Pyrolyseteeres.

### Catcracken und Steamcracken von Mineralölen [13, 15-17]

Die wichtigsten Verfahren zur Gewinnung von Aromaten aus Mineralöl sind das katalytische Cracken (Cat-Cracken) und das Steamcracken (Dampfpyrolyse). Beim Cat-Cracken werden schwere Kohlenwasserstoffe unter Einsatz eines Zeolith-Katalysators zu hochwertigem Benzin bzw. Heizöl gespalten. Die Reaktion wird dabei so geführt, daß Kohlenwasserstoffe mit hoher Oktanzahl erzeugt werden: Olefine, Isoparaffine und Aromaten. Beim Steamcracking schließlich werden Kohlenwasserstoffe bei ca. 800 °C thermisch gespalten. Die Crackwärme wird zur Erzeugung von überhitztem Wasserdampf verwendet, der zum Antrieb der Spaltgaskompressoren dient. Hauptprodukt des Steamcracken ist Ethylen. Beim Einsatz von Naphtha entstehen zusätzlich Propen, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe sowie Pyrolysebenzin und ein aromatenreicher Pyrolyseteer.

### 3. Abfälle als Energieträger

Mit zunehmender Industrialisierung ist insbesondere in den letzten Jahrzehnten das Abfallaufkommen weltweit stark angestiegen. Allein in der Bundesrepublik Deutschland fielen zu Beginn der 80er Jahre jährlich über 500 Mio. t an Abfällen an [20]. Mit Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) 1996 stehen vor allem die Vermeidung bzw. die Verwertung von Abfällen an erster Stelle. Durch Verbesserung der Produktion und die Einführung von produktionsintegrierten Kreisläufen gelang in vielen Fällen zwar eine deutliche Verminderung (so ging trotz der Wiedervereinigung im Jahre 1990 das Abfallaufkommen im Jahre 1993 auf 340 Mio. t zurück [21]), eine vollständige Vermeidung von Abfällen ist jedoch unmöglich, so daß eine Deponierung bzw. die thermische Verwertung in Müllverbrennungsanlagen nach wie vor die Folge ist. Ein besonderes Problem stellen die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle („Sonderabfälle“) aus dem produzierenden Gewerbe dar, die auf Sonderabfalldeponien abgelagert bzw. in Sonderabfallverbrennungsanlagen verbrannt werden müssen, was zu hohen Entsorgungskosten führt. Während im Jahre 1990 noch 13 Mio. t besonders überwachungsbedürftige Abfälle anfielen, sank das Aufkommen im Jahre 1993 durch verstärkte Vermeidung bzw. Verwertung sowie durch Stilllegungen und Umstrukturierungen von Produktionsstätten in den neuen Bundesländern auf unter 9 Mio. t (**Tab. 2**).

**Tab. 2: Aufkommen besonders überwachungsbedürftiger Abfälle [21]**

in Tsd. t.	Überwachungsbedürftige Abfälle insgesamt		davon Abfälle zur Verwertung		davon Abfälle zur Beseitigung	
	1990	1993	1990	1993	1990	1993
Deutschland	13.079	9.093	3.543	3.034	9.536	6.059
Alte Länder	9.909	8.210	2.979	2.765	6.930	5.355
Neue Länder	3.170	973	565	269	2.605	704

Gerade Abfälle aus dem verarbeitenden Gewerbe wie der chemischen Industrie oder dem Straßenfahrzeugbau besitzen in vielen Fällen im Gegensatz zu häuslichen Abfällen, die zum großen Teil Holz, Papier, Vegetabilien, Metall und Glas bestehen, einen hohen Heizwert und stellen somit einen Energieträger dar. Während der Heizwert von Haus-



müll häufig im Bereich von 6.000-10.000 kJ/kg liegt [22], kann der Heizwert von Abfällen aus der Produktion wie z. B. Abfälle aus der Kunststoffherstellung und Verarbeitung bis zu 40.000 kJ/kg betragen [2]. Bisher erfolgt die energetische Nutzung durch Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen und Nutzung der bei der Verbrennung entstehenden Wärme zur Stromerzeugung. Berücksichtigt werden muß jedoch, daß die besonders heizwertreichen Abfälle zumeist in Hochtemperaturverbrennungsanlagen bei Temperaturen von über 1.200 °C verbrannt werden müssen, was zu einer negativen Energiebilanz führt. Ein weiterer Nachteil ist, daß bei der Abfallverbrennung der gesamte Abfall inklusive des Inertanteiles verbrannt wird. Aus diesem Grunde wurden thermische Behandlungsmethoden wie die Vergasungs- und die Pyrolyseverfahren entwickelt, die den verwertbaren kohlenstoffreichen Anteil vom Inertanteil abtrennen und nach Möglichkeit einen speicherbaren Energieträger erzeugen.

### **3.1. Pyrolyse von Abfällen zur Erzeugung von Energie und chemischen Rohstoffen**

Während die Müllverbrennung mittlerweile ein gut etabliertes Verfahren und nach der Deponierung die zweithäufigste Form der Abfallbeseitigung darstellt, stehen die alternativen Verfahren wie Pyrolyse oder Vergasung von Abfällen noch am Anfang einer breiten Nutzung. Doch ihre Bedeutung wird in Zukunft zunehmen, da sie der Forderung des Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetzes nach stofflicher vor thermischer Verwertung [23-26] genügen. **Abb. 1** zeigt die Möglichkeiten zur thermischen Abfallbehandlung im allgemeinen. Im folgenden Abschnitt wird auf die bekanntesten Pyrolyse- und Vergasungsverfahren eingegangen. Dazu gehören neben dem Noell-Verfahren das Thermoselect-Verfahren, das Babcock-Verfahren (DBA), das KWU-Schmelbrennverfahren, das PKA-Verfahren und das Hamburger-Verfahren.

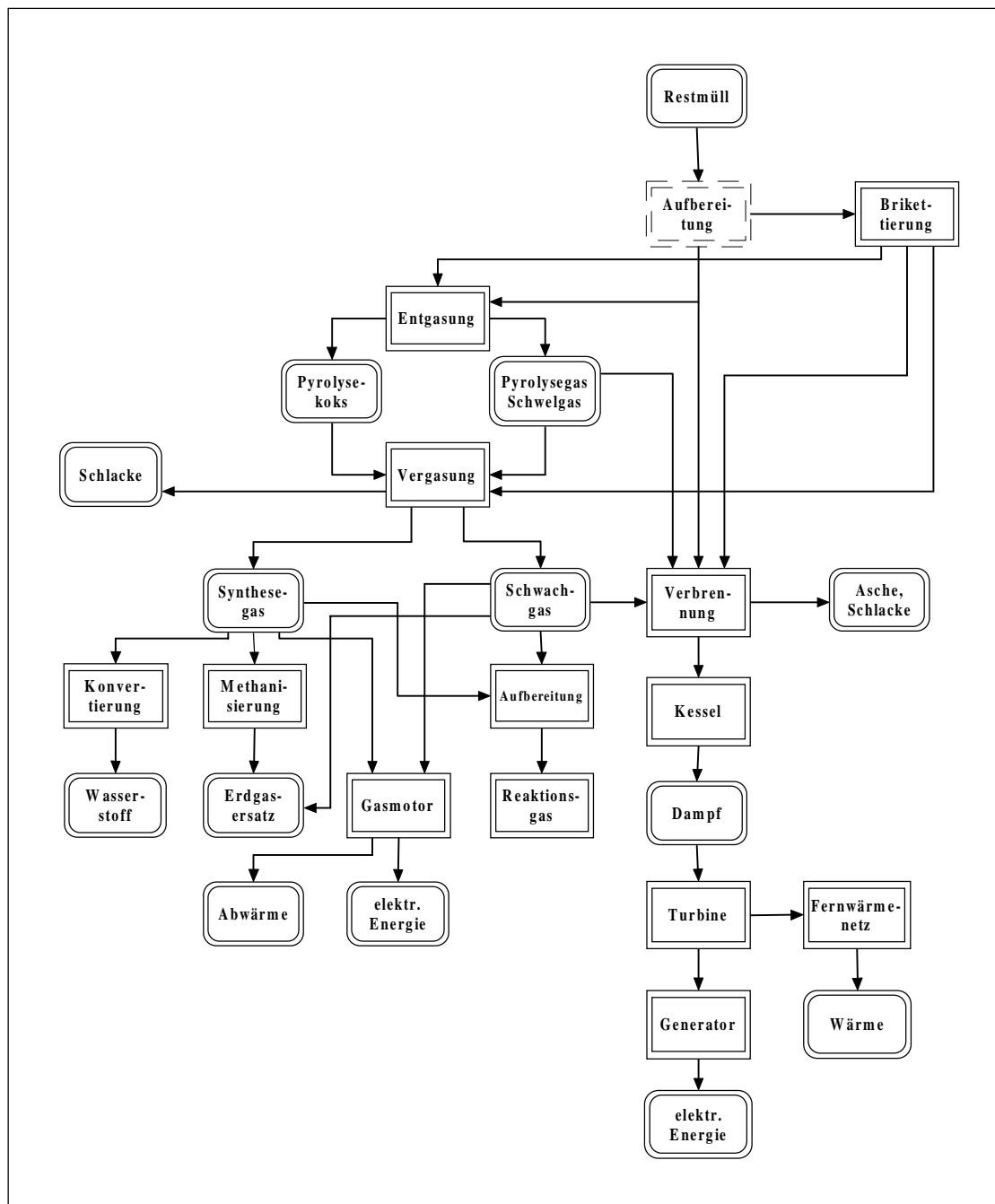


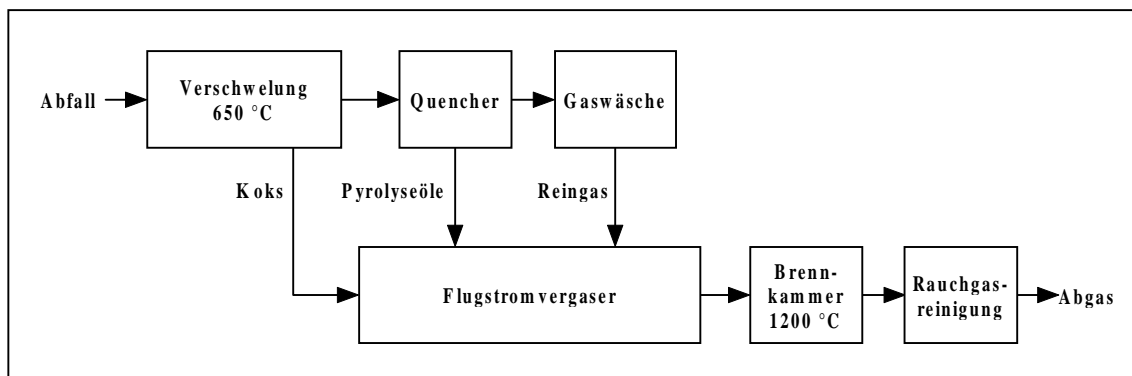
Abb. 1: Möglichkeiten zur thermischen Behandlung von Abfällen [27]

**Noell-Konversionsverfahren [ 22a, 28, 29]**

Der zerkleinerte und getrocknete Abfall wird in dem Pyrolysedrehrohrofen bei Temperaturen von 500-700 °C verschwelt. Das entstehende Gas wird in Quenchern abgekühlt, in basischen Gaswäschern von sauren Bestandteilen wie HCl, H<sub>2</sub>S, HCN befreit und neben den anfallenden Ölen gespeichert (**Abb. 2**).

Koks, Öl und Pyrolysegas werden mit Sauerstoff in einem Flugstromvergaser bei 1.300 bis 1.500 °C und hohem Druck (35 bar) zu Synthesegas umgesetzt, das in der Chemieindustrie wie auch für die Stromerzeugung genutzt werden soll.

Zur Zeit existiert keine Anlage, die sowohl die Pyrolyse als auch die Flugstromvergasung umfaßt. Mit der Errichtung der Pyrolyseanlage in Salzgitter als bisher einziger ihrer Art im Jahr 1984 (kommerzieller Betrieb seit 1996) und der Inbetriebnahme einer 130 MW Flugstromvergasungsanlage im Gaskombinat Schwarze Pumpe auf dem Gebiet der ehemaligen DDR im selben Jahr wurden beide Elemente unabhängig voneinander entwickelt. Zur Zeit wird in Northeim ein Pilotprojekt einer solchen Anlage im Maßstab 1:1 geplant, die später als Industrieanlage betrieben werden soll (Durchsatz: 100.000 t/a = 14,3 t/h).



**Abb. 2: Blocksaltbild des Noell-Konversions-Verfahrens**

**Thermoselect-Verfahren [22a, 30-33]**

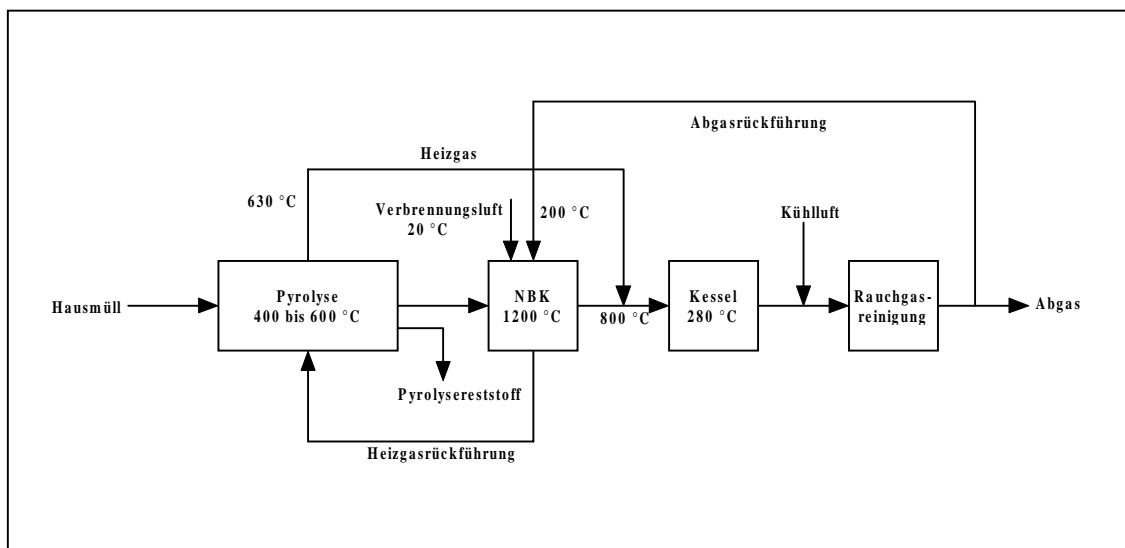
Beim Thermoselect-Verfahren handelt es sich eigentlich um einen Zwitter von Pyrolyse- und Vergasungsverfahren. Zunächst werden die zu behandelnden Abfälle mit einer hydraulischen Presse verdichtet und diskontinuierlich in einem Entgasungskanal thermisch entgast. Die Gase werden nicht abgekühlt sondern unmittelbar in den Vergasungsreaktor mittels Sauerstoff und Erdgas bei 1200 °C zu einem Synthesegas umge-

setzt. Anschließend erfolgt eine schlagartige Kühlung (Schockkühlung) auf 70 °C, Gaswäsche zur Abtrennung von Spurengasen wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  und Nutzung des Synthesegases zur Beheizung des Vegasungskanals bzw. zur Stromerzeugung. Als Reststoff bildet sich eine Schmelzschlacke, die als Zuschlagstoff in der Bauindustrie Verwendung finden soll. Als bisher einzige ihrer Art wurde eine Thermoselect-Anlage im italienischen Fontodoce 1989 errichtet und wird seit 1994 dauerhaft betrieben. Der Bau mehrerer Thermoselect-Anlagen in Deutschland steht kurz bevor.

### **Babcock-Verfahren [22a, 34, 35]**

Das Pyrolyseverfahren der Deutschen Babcock Anlagen GmbH umfaßt drei Einsatzgebiete:

- Hausmüllpyrolyse
- Elektronikschrottpyrolyse
- Bodenpyrolyse



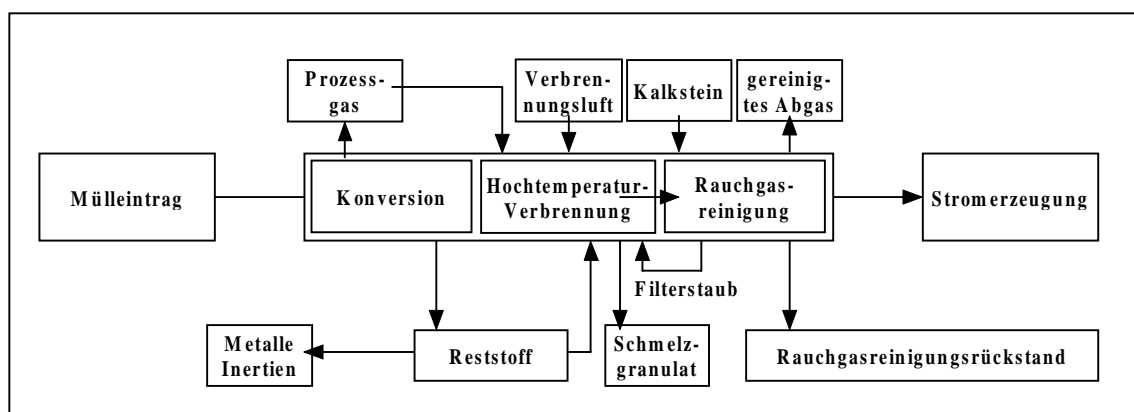
**Abb. 3: Blocksaltbild der Hausmüllpyrolyse Burgau [34]**

Das Verfahren wird auch als Niedertemperaturpyrolyse bezeichnet, da es bei Temperaturen von 400-600 °C arbeitet. Der zerkleinerte, vielfach mit Kalk vermischte Abfall wird in einem indirekt beheizten Drehrohr verschwelt. In einer Nachbrennkammer wird

dann das Pyrolysegas bei einer Temperatur von 1.200 °C verbrannt, wobei die freiwerdende Wärme unter anderem zur Beheizung des Reaktors verwandt wird (**Abb. 3**). Seit 1987 wird in Burgau eine Anlage dieses Typs zur Entsorgung von Hausmüll betrieben. Das Verfahren eignet sich neben der Dekontamination von verunreinigten Böden, (häufig handelt es sich dabei um die mit PAH hochbelastete Böden aus stillgelegten Koke- und Schwelwerken) zur Verwertung von Elektronikschrott und zur Gewinnung von Edelmetallen wie Kupfer, Silber, Gold und Platin.

### **KWU-Schwelbrennverfahren [22a, 28, 36, 37]**

Das Schwelbrennverfahren der Siemens-Kraftwerks-Union wurde zur thermischen Verwertung von Hausmüll entwickelt, mit dem Ziel, möglichst rückstandsfrei zu arbeiten. Ähnlich dem Babcock-Verfahren wird der Abfall nach Vorbehandlung in einem Shredder bei 450 °C in einem indirekt beheizten Drehrohr verschwelt (Konversion) und in Pyrolysegas, Pyrolysekoks und Inertien aufgetrennt (**Abb. 4**). Das Gas und der Koks werden in einer Nachbrennkammer bei 1.300 °C im Luftstrom verbrannt, wobei ein glasartiges Schmelzgranulat anfällt, das im Baugewerbe verwertet werden soll. Die Verbrennungswärme wird in einer Gasturbine zur Stromerzeugung genutzt. Die Verbrennungsgase werden in einer Abgasreinigung (Elektrofilter, Sprühtrockner, Gewebefilter, zweistufige Naßwäsche, De-NO<sub>x</sub>-Anlage, Flugstromreaktor und Gewebefilter) gereinigt. Eine Demonstrationsanlage wird in Ulm-Wiblingen (0,2-0,5 t/h) betrieben.



**Abb. 4: Blockschaftbild einer Schwel-Brenn-Anlage [37]**

**PKA-Verfahren [22a, 38, 39]**

Beim PKA-Verfahren wird anders als bei den zuvor beschriebenen Verfahren der einzubringende Abfall vorsortiert, so daß nur der heizwertreiche Anteil in die Anlage eingebracht wird. Häufig wird zusätzlich ein Trocknungsschritt vorgeschaltet. Der geschredderte Abfall wird in einer indirekt beheizten Drehtrommel bei einer Temperatur von ca. 560 °C verschwelt. Das Schwelgas wird in einen Gaswandler überführt, wo die entstandenen organischen Verbindungen über einem glühenden Koksbed bei 1.200 °C gecrackt werden. Durch Reaktion des im Spaltgas vorliegenden Wasserdampfs mit den Crackgasen entsteht ein Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), das zur Stromerzeugung verbrannt werden kann (Heizwert: 5.000-7.000 kJ/Nm<sup>3</sup>).

**Hamburger-Verfahren [1, 10, 40-42]**

Das Hamburger-Verfahren wurde in der Mitte der 70er Jahre von Kaminsky und Sinn entwickelt. Die zerkleinerten Abfälle wie Kunststoffabfälle [43, 44], Ölschiefer [45, 46] und Altöle [47] werden in einen Wirbelschichtreaktor mit Quarzsand als Wirbelgut eingebracht und bei Temperaturen zwischen 600-900 °C pyrolysiert. In einem Waschkühler wird das Pyrolysegas anschließend auf 260 °C abgekühlt, wobei kondensierbare Anteile anfallen. Als verwertbare Anteile fallen neben einem heizwertreichen Pyrolysegas, das als Hauptkomponenten Methan, Ethen und Propen enthält, aromatenreiche Pyrolyseöle an. Das Verfahren wurde kontinuierlich weiterentwickelt, wie z.B. durch Erprobung einer Enthologenierungsstufe mittels Natriumdampf [48] oder die Optimierung der Produktstruktur durch den Einsatz von Zeolith-Katalysatoren [49, 50]. Neben der Technikumsanlage auf dem Gelände der Universität Hamburg wurde eine weitere Pyrolyseanlage nach dem Hamburger Verfahren von der Firma ABB in Ebenhausen betrieben, jedoch nach kurzer Zeit wegen zu geringer Rentabilität aufgegeben.

## 4. Beschreibung der Pyrolyseanlage der SPG

### 4.1. Verfahrensablauf

Feste und pastöse Abfälle werden aus einem Bunker (Fassungsvermögen: 1.200 m<sup>3</sup>) in den von außen beheizten Drehrohrofen eingebracht (durchschnittliche Aufgaberate: 4-6 t/h) und bei 650–700 °C bis auf einen Pyrolyserückstand verschwelt. Flüssige Abfälle werden mittels einer Zerstäuberlanze in den Drehrohrofen eingesprüht.

Der Pyrolyserückstand wird trocken ausgetragen und über ein Schwingsieb in zwei Fraktionen (Korngrößen: 0-10 mm und 10-300 mm) getrennt, wobei die Feinfraktion über ein Förderband in ein Kokssilo überführt wird, während aus der Grobfraktion vor allem die Eisenanteile mittels eines Magnetbandabscheiders abgetrennt werden. Die Entsorgung der festen Rückstände wird von der NGS durchgeführt.

Das Rohgas wird währenddessen bei einer Temperatur von 700 °C aus dem Reaktor abgeführt und in einer zweistufigen, direkten Gaskühlung abgekühlt. Dabei fallen bei 85 °C mit einem Schweröl bzw. bei 30 °C mit einem Leichtöl schwer- und mittelsiedende Komponenten an, die in statischen Dekantern vom Kühlwasser getrennt werden.

Im Versuchsbetrieb wurden BTX-Aromaten mittels Intensivkühlung auf 5 °C abgeschieden und ins BTX-Tanklager überführt. Im laufenden Betrieb ist das Aufkommen an BTX-Aromaten jedoch zu gering, so daß auf ein getrenntes Auffangen verzichtet wird. Die abgeschiedenen BTX-Aromaten werden mit dem Pyrolyseöl vereinigt. Der Schlamm aus den Dekantern wird dem Eintragsystem zugeführt, während das Pyrolyseöl und das Schweröl in das Betriebslager überführt wird.

Das Pyrolysegas wird durch eine basische Gaswäsche von sauren Bestandteilen befreit und bei 1.200 °C in einer Brennkammer mit angeschlossener Generatoranlage zur Stromerzeugung verbrannt. Die entstehenden Rauchgase werden schlagartig auf unter 200 °C abgekühlt, mit einer SNCR-Anlage und einer Trockensorptionsanlage gereinigt und über den Kamin in die Atmosphäre abgegeben.

Anfallende Abwässer werden in der Abwasserreinigungsanlage gereinigt und in das Abwassernetz der Salzgitter AG eingeleitet. Eine Übersicht über das Ablaufschema der Anlage zeigt **Abb. 5** [51].

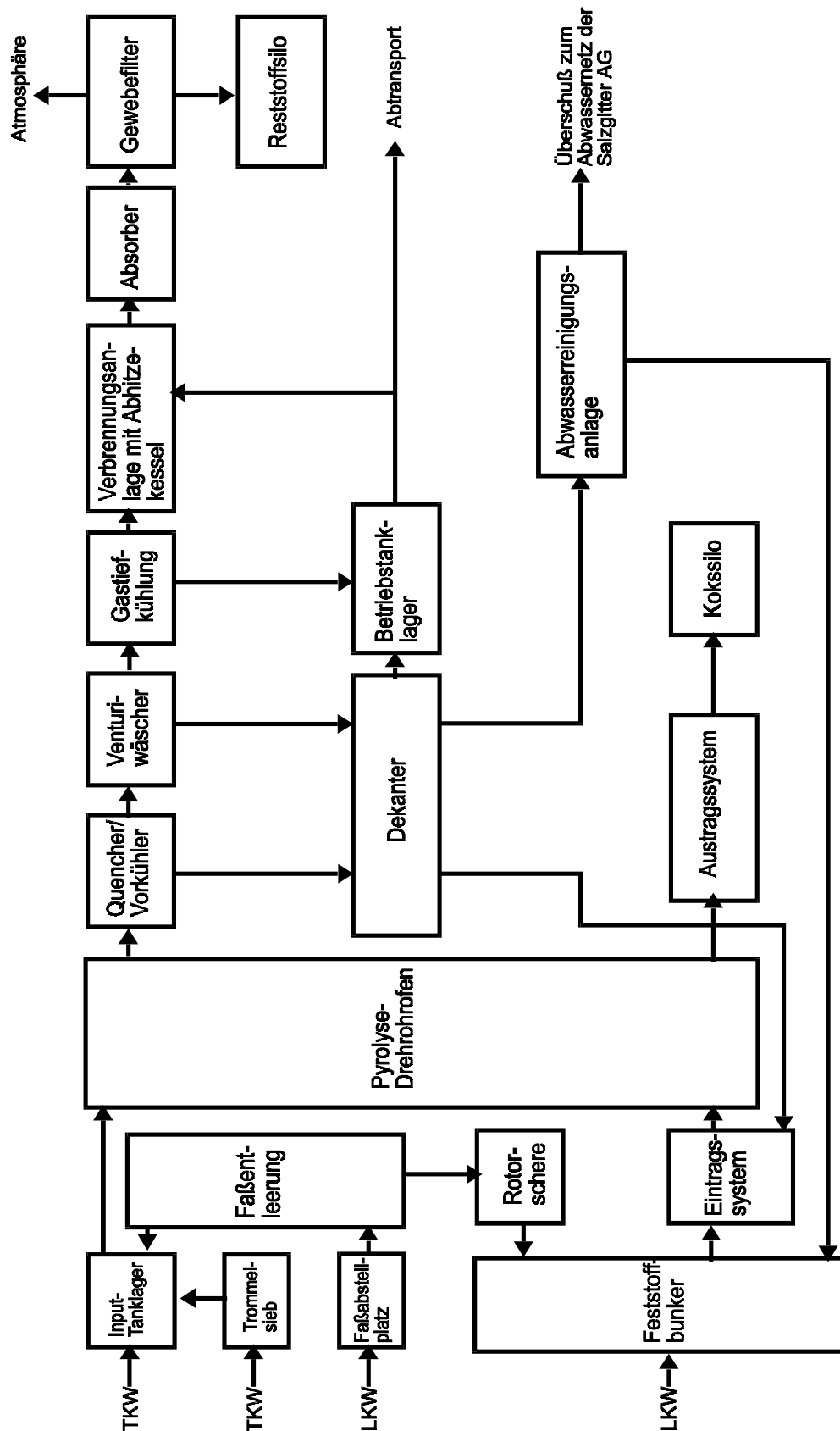
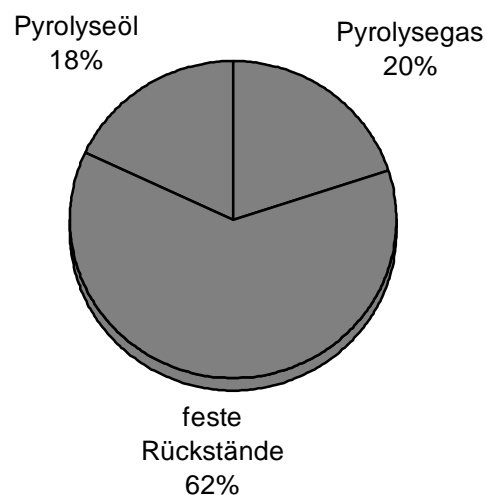


Abb. 5: Ablaufschema der Salzgitter-Pyrolyse-Anlage

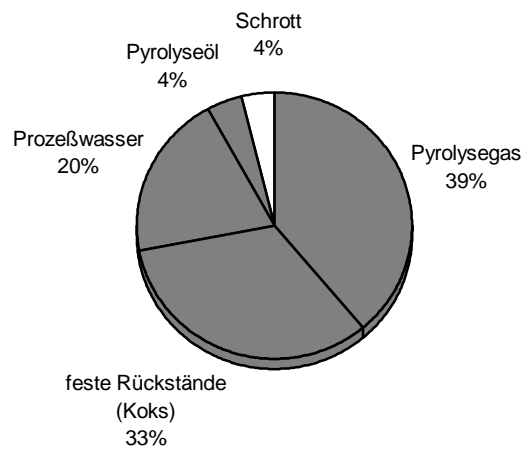


#### 4.2. Massenbilanz der Pyrolyseanlage

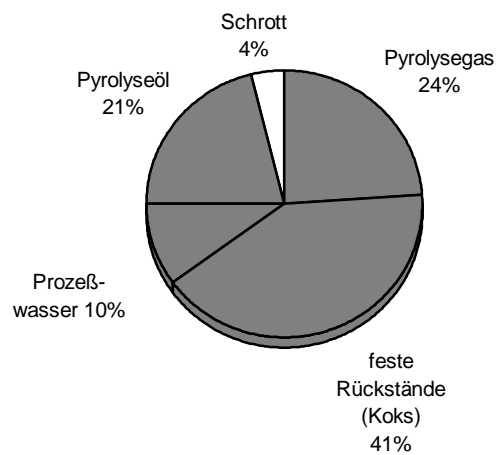
Bei der Pyrolyse der Abfälle fallen verschiedene Stofffraktionen an. Den größten verwertbaren Anteil stellt das Pyrolysegas dar, das in der Brennkammer zur Stromerzeugung verbrannt wird. Das Pyrolyseöl wird gespeichert und gegebenenfalls verbrannt (z. B. in Zeiten, in denen die Abfallaufgabe unterbrochen ist). Weiterhin bestehen Überlegungen, das Pyrolyseöl als Rohstoff in der chemischen Industrie zu verwenden. Der Schrott kann in der stahlerzeugenden Industrie verwertet werden. Der Koks wird unterirdisch abgelagert. Während des Versuchsbetriebs der Pyrolyseanlage wurde eine Reihe verschiedener Abfallgemische wie Kunststoffabfälle aus der Hausmüllsortierung, Altreifen und andere Inputmaterialien pyrolysiert. Die Bilanzen fielen je nach Einsatzmaterial z. T. recht unterschiedlich aus, beispielhaft sei an dieser Stelle die Bilanz für eine Abfallmischung aus Schredderabfall, Kunststoffen, Altkabeln, Filtrerrückständen und Stäuben aufgeführt (**Abb. 6**). Zu Beginn des kommerziellen Betriebes fiel vor allem das Pyrolysegas als verwertbare Komponente an, wogegen die Ausbeute an Pyrolyseölen hinter den Erwartungen zurückblieb (**Abb. 7**). Mittlerweile arbeitet die Anlage überwiegend unterbrechungsfrei, und das Aufkommen an Pyrolysegas und Pyrolyseöl (**Abb. 8**) entspricht dem des Versuchsbetriebs.



**Abb. 6: Massenbilanz der Salzgitter-Pyrolyse, Versuchsbetrieb [3]**



**Abb. 7: Massenbilanz der Salzgitter-Pyrolyse (kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase, Sommer 1996)**



**Abb. 8: Massenbilanz der Salzgitter-Pyrolyse (kommerzieller Betrieb, Sommer 1997)**

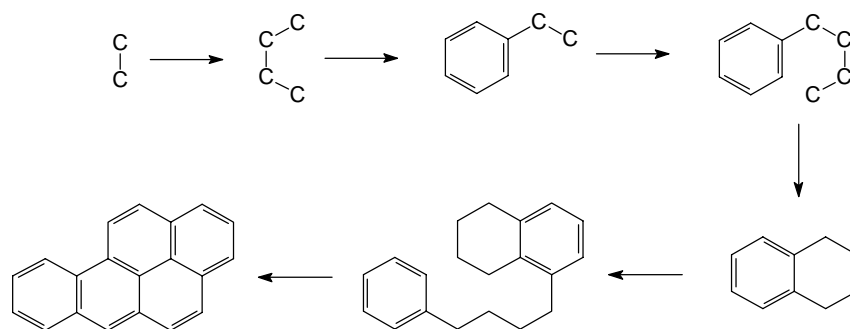
## 5. Pyrolyse

Unter Pyrolyse versteht man im allgemeinen die thermische Zersetzung von Materie unter Sauerstoffausschluss. Crack- und Pyrolyseprozesse laufen nicht nur in den bereits beschriebenen großtechnischen Anlagen ab sondern auch bei jeder unvollständigen Verbrennung. So durchlaufen Pyrolyse und Verbrennung dieselben Stadien im Temperaturbereich bis 600 °C, siehe **Tab. 3**.

**Tab. 3: Pyrolytische Zersetzung organischer Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur [27]**

Temperaturbereich [°C]	Chemische Reaktion
100 bis 200	Thermische Trocknung, Wasserabspaltung, (physikalisch)
250	Desoxidation, Desulfierung; Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid, Depolymerisation, Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
340	Bindungsaufbruch aliphatischer Bindungen, Beginn der Abtrennung von Methan und anderen Aliphaten
380	Carbonierungsphase (Anreicherung des Schwelgutes an Kohlenstoff)
400	Bildungsaufbruch der Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen
400 bis 600	Umwandlung des Bitumenstoffes in Schwelöl bzw. Schwelteer
600	Crackung von Bitumenstoffen zu wärmebeständigen Stoffen (gasförmige, kurzkettige Kohlenwasserstoffe) Entstehung von Aromaten (Benzolderivaten) nach dem folgenden Reaktionsschema:
> 600	Ethylen-Dimerisierung zu Buten Dehydrierung zu Butadien Dien-Reaktion mit Ethen zu Cyclohexan Thermische Aromatisierung zu Benzol und höher siedenden Aromaten

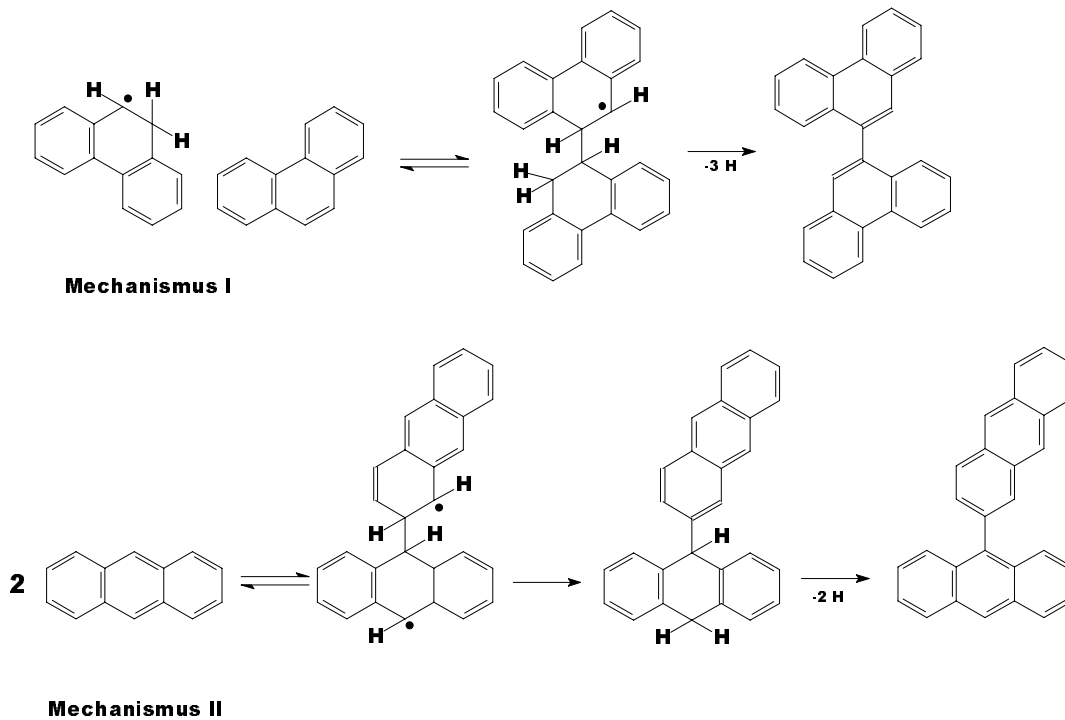
Die Pyrolyse erzeugt nach Trocknung sowie Abspaltung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  durch Crackprozesse die Brandgase, die dann bei Anwesenheit von Sauerstoff zur Entzündung führen können. Findet der Prozess unter Sauerstoffunterschuss oder gar -ausschluss statt, kommt es bei Erhöhung der Temperatur auf über  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zur Bildung von monocyclischen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [52]. **Abb. 9** zeigt exemplarisch die Bildung von Benzo[a]pyren innerhalb einer Pyrolyse oder unvollständigen Verbrennung. Liegen Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel im Ausgangsmaterial vor, so werden auch Heteroarene wie Pyridine, Furane und Thiophene gebildet.



**Abb. 9: Mechanismus der pyrolytischen Benzo[a]pyren-Bildung [53]**

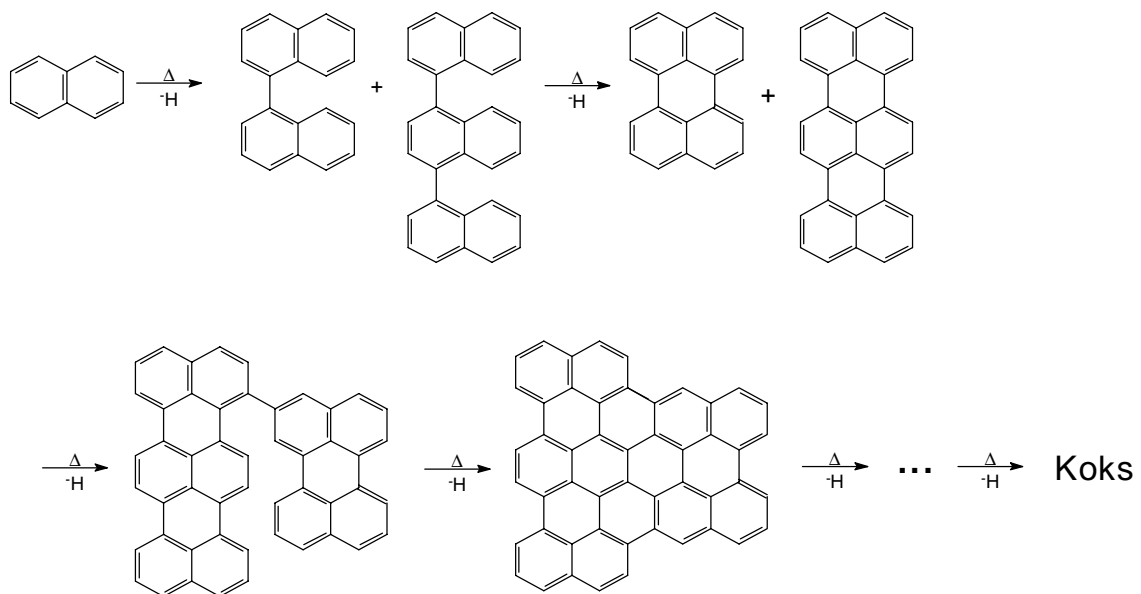
Bei der Pyrolyse und der unvollständigen Verbrennung entstehen weitgehend dieselben PAH, lediglich die Mengen der gebildeten Verbindungen sind von der Art des Ausgangsmaterial und besonders der Temperatur abhängig [53]. So werden in Bränden Verbindungen wie BTX-Aromaten, Styrol, Naphthalin und andere aromatische Substanzen gebildet [54], die auch unter pyrolytischen Bedingungen, wie z. B. bei der Steinkohlenpyrolyse, entstehen [55]. In einem Experiment wurde die Verkokung von Steinkohle zum einen in einer Stickstoffatmosphäre, zum anderen mit Luft durchgeführt. In beiden Fällen traten jeweils dieselben Verbindungen als Produkte des Verkokungsprozesses auf [53].

Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und höher beobachtet man eine erhöhte Rußbildung [53]. Durch intramolekulare Kondensationsreaktionen unter Wasserstoffabspaltung kommt es zur Bildung von Bi- bzw. Oligoarylen. Der Mechanismus dieser Kondensationsreaktionen ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Zwei mögliche Wege sind in **Abb. 10** dargestellt.



**Abb. 10: Mechanismus der Bi-/Oligo-aryl-Bildung [53, 56]**

Mit zunehmender Temperatur und Reaktionsdauer bildet sich aus den Oligoarylen schließlich ein wasserstoffarmer Koks, der nach einem Mechanismus gebildet wird, den man als „Aromatic Growth“ bezeichnet (**Abb. 11**).



**Abb. 11: Mechanismus des „Aromatic Growth“ [53]**

### 5.1. Pyrolyse als Instrument in der Chemie

Pyrolysen werden in der Chemie zu vielfältigen Aufgaben herangezogen. So kann mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS die Strukturaufklärung von komplexen Substanzen wie Holz oder Kohle erreicht werden. Die Blitzvakuumpyrolyse wird zur Synthese von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen genutzt.

Im Zusammenhang mit der Diskussion um die Entstehung von PCDD/F aus chlorierten Phenolen, Biphenylen, Benzolen wurde eine Reihe von Laborpyrolysen zur Aufklärung der Bildungsmechanismen von Dioxinen aus halogenierten Precursoren wie chlorierten Benzolen bzw. PCB durchgeführt [57-59]. Ein weiteres Anwendungsfeld für Pyrolysen sind Untersuchungen zum Verbleib von halogenierten Schadstoffen bei der thermischen Entsorgung von flammgeschützten Kunststoffen [60].

Eine Reihe von Labor- Technikumspyrolyseanlagen werden verwendet, um die Recyclingmöglichkeiten von Abfällen und die dabei auftretenden Probleme zu untersuchen. So pyrolysierte Prösch Kunststoffabfälle aus der Hausmüllsortierung in einer beheizten Wirbelschicht und untersuchte die entstehenden Öle vor allem in Hinblick auf toxische chlorierte Inhaltstoffe wie PCB und PCDD/F [43]. Zhang untersuchte in einer ähnlichen Anlage die Pyrolyse von wässrigen und festen Sonderabfällen [61].

Knümann erforschte das Zersetzungsverhalten von PVC bzw. Gemischen von PVC mit anderen polymeren Kunststoffen wie Polyamid, Polyethylen und Polystyrol mittels Curie-Punkt-Pyrolyse und Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie [62]. Hornung pyrolysierte ähnliche Gemische in einem Kugelkreislaufreaktor [63].

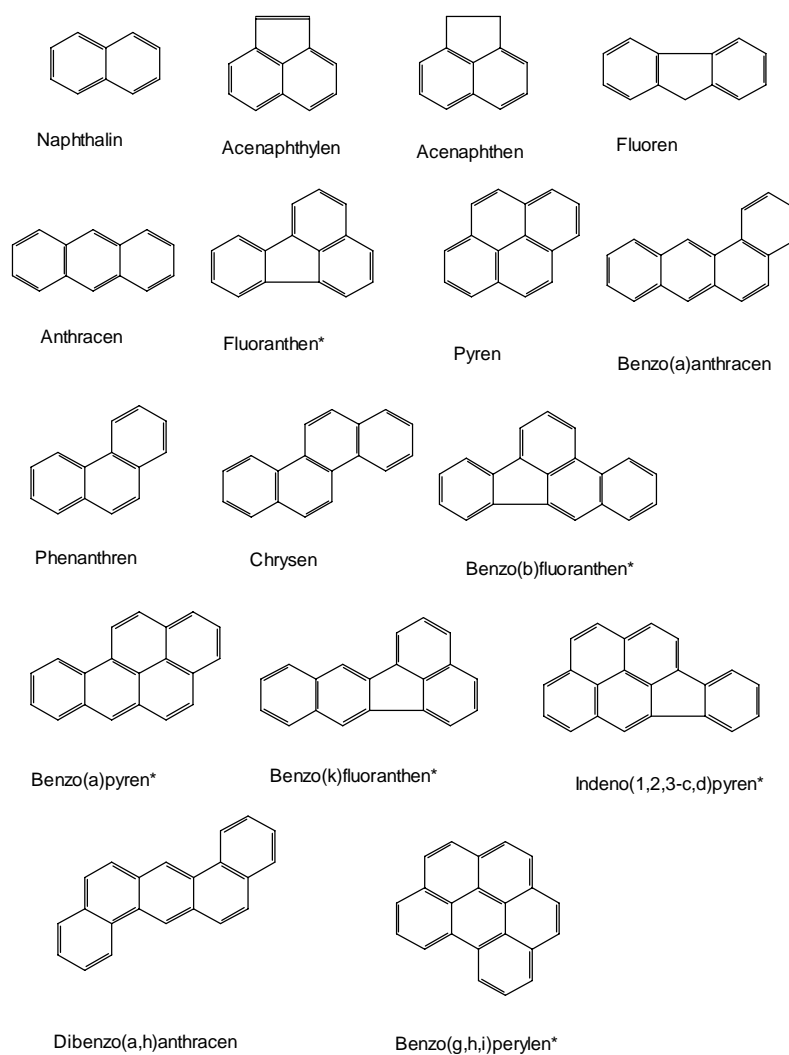
Williams und Taylor beschreiben die Erfahrungen im Zusammenhang mit der Reifenpyrolyse und die Eignung der Degradationsprodukte als Kraftstoffe [64]. Ähnliche Untersuchungen wurden auch von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt [65-68].

Ein weiteres Forschungsfeld sind Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten von Steinkohlen [69] bzw. die Co-Pyrolyse von Steinkohlen mit Kunststoffgemischen [70] sowie von Destillationsrückständen aus der Mineralölverarbeitung [71].

## 6. Charakterisierung der untersuchten Substanzen

### 6.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Als polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet man Verbindungen mit zwei oder mehr kondensierten Benzolringen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Von der US-EPA wurden folgende Verbindungen als Leitsubstanzen [72] vorgeschlagen (**Abb. 12**). Sie enthalten auch die sechs von der WHO [73] vorgeschlagenen und in der deutschen Trinkwasserverordnung (TVO) enthaltenen Verbindungen [74].



\* Leitsubstanzen nach WHO und TVO

**Abb. 12: Strukturen der 16 US-EPA-PAH**

## Herstellung und Anwendungsbereich

PAH entstehen bei jeder Art von Pyrolyse und unvollständigen Verbrennungen. Eine wichtige Quelle für PAH sind nach wie vor die flüssigen Nebenprodukte der Kohleverkokung (Steinkohlenteer und Rohbenzol), durch die im Jahre 1982 noch 25 % des Weltbedarfs an aromatischen Chemierohstoffen von 30 Mio. Tonnen pro Jahr gedeckt wurden [14]. Mittlerweile ist die Bedeutung des Steinkohlenteeres allerdings zurückgegangen.

PAH dienen zumeist als Ausgangsstoffe für Synthesen. So war z. B. Naphthalin in der Vergangenheit der Ausgangsstoff für die Phthalsäureanhydridproduktion, einem wichtigen Edukt zur Herstellung von synthetischem Indigo [13]. Heute dient Naphthalin zur Herstellung von Naphthochinon, das mit Butadien zu Anthrachinon umgesetzt wird. Erwähnenswert sind auch die Naphthalinsulfonsäurederivate, die sogenannten Buchstaben-säuren, die als Kupplungskomponente zur Herstellung von Azofarbstoffen dienen [13]. Auch Phenanthren und Anthracen werden nach Oxidation zu den Chinonen in der Farbenherstellung verwendet [13]. Biphenyl wurde in der Vergangenheit zur Herstellung von PCB (polychlorierten Biphenylen) als Weichmacher und Transformatorenöl verwendet. Ihre Herstellung wurde mittlerweile eingestellt, da bei der Verbrennung hochtoxische chlorierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane entstehen können. Heutzutage findet Biphenyl im Gemisch mit Diphenyloxid Verwendung als Wärmeträgeröl [13].

## Vorkommen und Eigenschaften der PAH

PAH in der Umwelt sind zumeist anthropogenen Ursprungs. Hauptemissionsquellen sind petrochemische Betriebe sowie Hausfeuerungsanlagen und der Straßenverkehr. Vor allem in Altlasten wie Böden aus stillgelegten Kokereien liegen hohe Konzentrationen an PAH vor [75]. Diese Böden können z. B. durch Bodenpyrolyse gereinigt werden [34]. Der Eintrag durch Waldbrände oder Vulkanausbrüche ist eher von untergeordneter Bedeutung. PAH besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit dafür einen relativ hohen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (**Tab. 4**). So liegen PAH in der Atmosphäre vorwiegend partikelgebunden vor [76]. Die Aufnahme von PAH erfolgt durch die Atemwege (zum Beispiel durch Zigarettenkonsum) aber auch durch die Haut bzw. mit der Nahrung über den Magen-Darm-Trakt [77]. PAH reichern



sich aufgrund ihres lipophilen Charakters im Fettgewebe von Menschen und Tieren an. Der Abbau in der Atmosphäre erfolgt vorwiegend durch photochemische, in Böden und Gewässern durch mikrobielle Prozesse. Vor allem durch starke Oxidationsmittel wie Ozon, Chlor oder Stickoxide können PAH chemisch abgebaut werden [78]. Einige PAH wie Benzo[a]pyren oder Dibenzo[a,h]anthracen gelten als mutagen bzw. carcinogen (Tab. 5).

**Tab. 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften der 16 EPA-PAH [79]**

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampf- druck [Pa] (25 °C)	Wasserlös- lichkeit [g/l] (25 °C)	Henry- konstante H (25 °C)	Verteilungs- koeffizient Log P <sub>ow</sub>
Naphthalin	128,2	11,3	0,032	0,019	3,33
Acenaphthylen	152,2	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Acenaphthen	154,2	0,31	0,0037	0,0052	3,992
Fluoren	166,2	0,096	0,0019	$8,2 \cdot 10^{-4}$	4,31
Phenanthren	178,2	0,022	0,0011	0,0022	4,43
Anthracen	178,2	0,001	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,0015	4,45
Fluoranthren	202,3	0,0013	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	4,97
Pyren	202,3	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	5,13
Benzo[a]anthracen	228,3	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	5,73
Chrysen	228,3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Benzo[b]fluoranthren	252,3	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	k. A.	6,57
Benzo[k]fluoranthren	252,3	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	k. A.	6,84
Benzo[a]pyren	252,3	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	6,04
Indeno[1,2,3-c,d]- pyren	276,3	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	k. A.	7,66
Benzo[g,h,i]perylen	276,3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Dibenzo[a,h]- anthracen	278,4	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	6,39

**Tab. 5: Mutagenität, Carcinogenität und akute Toxizität der 16 EPA-PAH [79-81]**

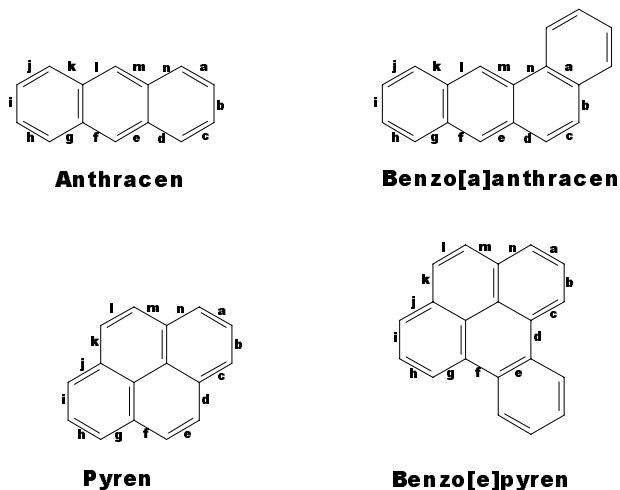
<b>Substanz</b>	<b>Mutagenität</b>	<b>Carcinogenität</b>	<b>akute Toxizität LD<sub>50</sub></b>
Naphthalin	inaktiv	inaktiv	1780 (Ratte) 350 (Maus)
Acenaphthylen	k. A.	k. A.	k. A.
Acenaphthen	aktiv	k. A.	10000 ( Ratte)
Fluoren	inaktiv	k. A.	k. A.
Phenanthren	inaktiv	inaktiv	700 (Ratte)
Anthracen	inaktiv	aktiv	111 (Amsel)
Fluoranthren	inaktiv bis schwach aktiv	inaktiv	2000 (Ratte)
Pyren	inaktiv	inaktiv	9400 (Maus)
Benzo[a]anthracen	schwach bis mäßig aktiv	schwach aktiv	k. A.
Chrysen	mäßig aktiv	schwach aktiv	k. A.
Benzo[b]- fluoranthren	mäßig aktiv	mäßig bis stark aktiv	k. A.
Benzo[k]- fluoranthren	mäßig aktiv	schwach aktiv	k. A.
Benzo[a]pyren	sehr stark aktiv	sehr stark aktiv	50 (Ratte)
Indeno[1,2,3-c,d]- pyren	mäßig aktiv	mäßig aktiv	k. A.
Benzo[g,h,i]perylen	schwach aktiv	inaktiv bis schwach aktiv	k. A.
Dibenzo[a,h]- anthracen	mäßig bis stark aktiv	stark bis sehr stark aktiv	k. A.

**Tab. 6: Zahl der äquiannularen PAH in Abhängigkeit von der Ringanzahl**

n	kata-annelierte PAH	peri-kondensierte PAH	$\Sigma$
1	1	0	1
2	1	0	1
3	2	1	3
4	5	2	7
5	12	10	22
6	37	45	82
7	123	210	333
8	446	1002	1448

### Nomenklatur der PAH

Die Nomenklatur der PAH baut auf wenigen Grundkörpern wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Pyren auf. Mit zunehmender Anzahl und Benzolringen nimmt die Anzahl an möglichen Isomeren stark zu (**Tab. 6**). Die Numerierung der C-Atome erfolgt im Uhrzeigersinn, die Bindungen werden in alphabetischer Reihenfolge mit Buchstaben bezeichnet. So entsteht durch Anfügen eines Benzolringes an Anthracen in Position [a] das Benzo[a]anthracen, durch Anfügen eines Benzolringes an Pyren in [e]-Position das Benzo[e]pyren (**Abb. 13**).

**Abb. 13: Beispiele zur Nomenklatur der PAH**

## 6.2. Polycyclische aromatische schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe (PASH)

Als PASH bezeichnet man PAH, bei denen ein Kohlenstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt wurde. Die bekanntesten Vertreter sind Benzothiophen und Dibenzothiophen (Abb. 14), die Schwefelanaloga von Inden und Fluoren. Sie entstehen wie die PAH bei thermischen Prozessen bei Temperaturen von ca. 700 °C in Anwesenheit von Schwefel [53, 82, 83] bzw. Mercaptanen, z. B. bei der Pyrolyse schwefelhaltiger Kohle [84]. In ihren physikochemischen Eigenschaften, wie z. B. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit, ähneln die PASH den PAH, so daß man sie häufig mit diesen vergesellschaftet vorfindet [85, 86]. Zum Beispiel besitzt Dibenzothiophen mit 0,036 Pa bei 30 °C ungefähr den Dampfdruck von Phenanthren [87]. Daher ist davon auszugehen, daß sie wie die PAH ubiquitär vorliegen. Einige PASH, wie z. B. das Benzo[2,3]-phenanthro[4,5-bcd]thiophen, sind starke Carcinogene [88].

Eine Hauptquelle für die PASH ist der Steinkohlenteer [89]. Sie treten jedoch auch in Roh-, Heiz- und Schmierölen [90-93] sowie in Ölen aus der Reifenpyrolyse auf [94]. Es gibt nur wenige Anwendungsbereiche für diese Verbindungen, so daß man sie eher als unerwünschte Begleitstoffe ansehen kann. So wird bei der Verbrennung thiophenhaltiger Kraftstoffe der enthaltene Schwefel als SO<sub>2</sub> freigesetzt.

In der mineralölverarbeitenden Industrie sowie in Kokereien werden große Anstrengungen unternommen, die schwefelhaltigen Substanzen aus den Produkten zu entfernen. In der Vergangenheit geschah dies mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure, die die PASH zu den entsprechenden Oxoverbindungen oxidierte, die dann abgetrennt werden konnten [13]. Der Nachteil besteht in den hohen Verlusten anderer wertvoller Verbindungen im anfallenden Schlamm, so daß heutzutage vorwiegend katalytische Entschwefelungsverfahren zur Anwendung kommen [13].

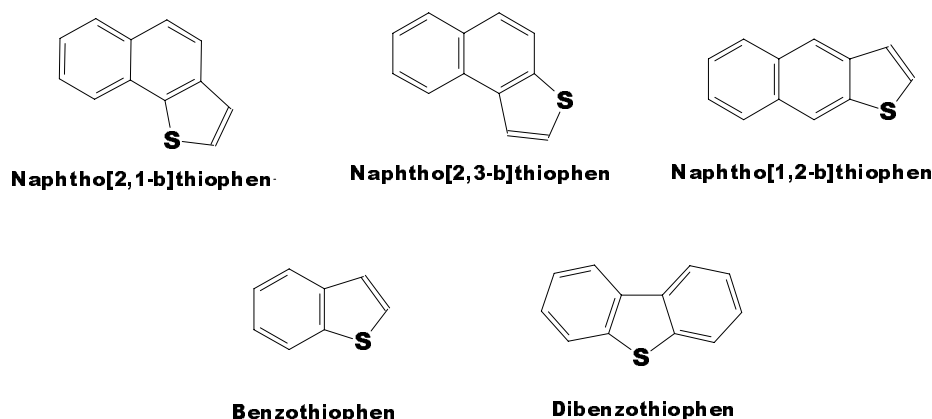


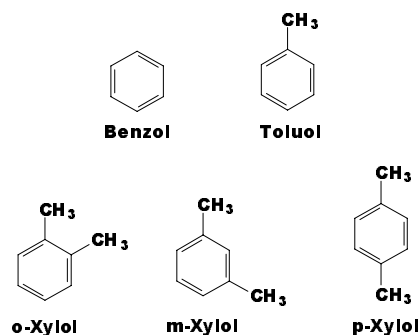
Abb. 14: Einige ausgewählte PASH

### 6.3. BTX-Aromaten

BTX-Aromaten (**Abb. 15**) stellen die wichtigsten aromatischen Verbindungen dar. So wurden 1990 in West-Europa und den USA insgesamt mehr als 11 Mio. t an Benzol produziert [95], die globale Produktionsmenge von Benzol wird sogar auf 15 Mio. t/a geschätzt [78a]. BTX-Aromaten dienen als wichtige Grundstoffe in der Chemischen Industrie. Zusätzlich finden sie als Brennstoffe (so beträgt der Benzol-Gehalt im Otto-Kraftstoff z. T. mehr als 5 %) und Lösemittel in der Gummiindustrie breite Anwendung [79]. Gerade das Benzol besitzt als Ausgangsmaterial in der Synthese für viele wichtige Verbindungen wie Phenol, Styrol, Ethylbenzol und viele andere eine Ausnahmestellung [79]. Weiterhin dient Benzol als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmaka, Farbstoffen, Kunstleder, Linoleum, Schmiermitteln und Lacken.

Toluol dient in Kraftstoffen als Antiklopffmittel, als Lösemittel für Farben und Lacke, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Benzol, Dinitrotoluol, Toluoldiisocyanat bei der PU-Herstellung, Trinitrotoluol und zur Herstellung vieler anderer Benzolderivate [79]. Xylole sind vor allem Bestandteile von Kraftstoffen. O-Xylol dient als Lösungsmittel für Alkydharze, Lacke, Gummi und andere, als Ausgangsstoff bei der Herstellung von Phthalsäure, Insektiziden sowie Farbstoffen. P-Xylol findet Anwendung in der Produktion von Polyester-Fasern, Vitaminen und Pharmaka [79].

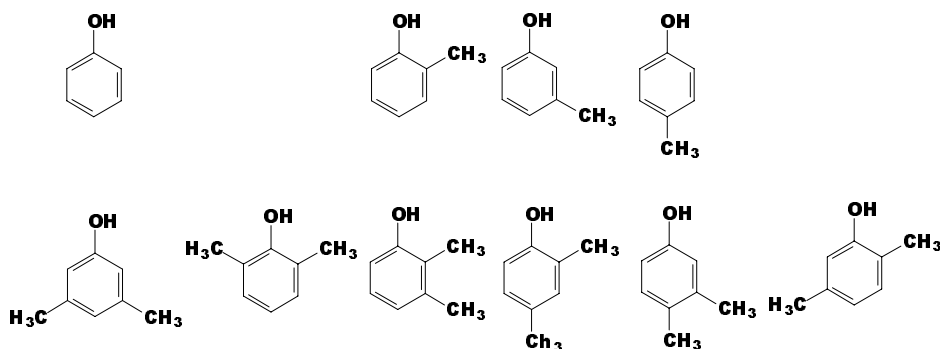
BTX-Aromaten werden vor allem aus Pyrolysebenzin, Reformatbenzin sowie Kokerei-rohbenzol gewonnen. Es handelt sich um leichtflüchtige Verbindungen mit niedrigem Flammpunkt und geringer Wasserlöslichkeit, s. a. **Tab. 7** [79]. In die Umwelt gelangen BTX-Aromaten vor allem durch Autoabgase [78a]. Sie gehören zu den wassergefährdenden Stoffen mit hoher Fischtoxizität [78a]. Die akute Toxizität von BTX-Aromaten für den Menschen ist eher gering (s. a. **Tab. 8**). Benzol allerdings ist carcinogen [79].



**Abb. 15: Strukturen der BTX-Aromaten**

#### 6.4. Phenole

Phenol, Kresole und Dimethylphenole (**Abb. 16**) wurden zuerst im Steinkohlenteer entdeckt, und die Gewinnung aus Kokereiteeren blieb bis zum ersten Weltkrieg die Hauptquelle für Phenole, bis der hohe Verbrauch an Pikrinsäure als Sprengstoff die Entwicklung neuer Verfahren notwendig machte [13]. Heutzutage wird Phenol nach dem Cumol-Verfahren gewonnen (Oxidation von Cumol und Säurespaltung zu Aceton und Phenol) [13]. Phenol ist zum einen eine wichtige Grundchemikalie in der chemischen Industrie, spielt jedoch auch eine große Rolle bei der Erzeugung von Kunststoffen, Phenolharzen und Klebstoffen [79]. So wird Bisphenol A, ein wichtiges Kunstharzmonomer, durch säurekatalysierte Reaktion von Phenol und Aceton hergestellt. Weiterhin findet Phenol als Ausgangsstoff bei der Herstellung von  $\epsilon$ -Caprolactam bei der Erzeugung von synthetischen Fasern Anwendung [13]. In der Vergangenheit wurden chlorierte Phenole in der Synthese von Pflanzenschutz- bzw. Holzschutzmitteln verwendet. Da jedoch bei der Herstellung unter anderem auch hochgiftige Dioxine und Furane entstehen können, wurde von der Herstellung chlorierter Phenole Abstand genommen. Schließlich werden wichtige Medikamente wie Acetylsalicylsäure durch Umsetzung von Phenol gewonnen. o-Kresol wird als Desinfektionsmittel verwendet [79]. Weiterhin dient es als Zwischenstufe bei der Herstellung von Herbiziden, Kunststoffen und Farbstoffen. Phenole werden durch Mikroorganismen relativ leicht abgebaut, was vor allem durch ihre Wasserlöslichkeit bedingt ist. Eine wichtige Rolle spielt dabei auch die Aktivierung des aromatischen Ringes durch die OH-Gruppe. Phenolische Verbindungen kommen auch in Naturprodukten wie Holz und Papier vor. Phenole besitzen eine gewisse Flüchtigkeit und sind sowohl in Wasser (**Tab. 9**) als auch in organischen Lösemitteln löslich. Phenole sind für Menschen gesundheitsschädlich, (s. **a. Tab 10**) und fischtoxisch [78b].



**Abb. 16: Phenole, Kresole und Dimethylphenole**

**Tab. 7: Physikalisch-chemische Eigenschaften der BTX-Aromaten [79]**

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa] (25 °C)	Wasserlöslichkeit [g/l] (25 °C)	Henrykonstante H (25 °C)	Log P <sub>ow</sub>
Benzol	78,12	12.700	1,76	0,23	2,12
Toluol	92,15	3.740	0,55	0,24	2,66
o-Xylol	106,17	890	0,19	0,20	3,09
m-Xylol	106,17	1.100	0,16	0,29	3,18
p-Xylol	106,17	1.180	0,18	0,28	3,15

**Tab. 8: Mutagenität, Carcinogenität und akute Toxizität der BTX-Aromaten [79]**

Substanz	Mutagenität	Carcinogenität	akute Toxizität LD <sub>50</sub>
Benzol	aktiv	aktiv	6.500 mg/kg (Ratte, oral)
Toluol	inaktiv	inaktiv	5.000 mg/kg (Ratte, oral)
o-Xylol	k. A.	k. A.	3.600 mg/kg (Ratte, oral)
m-Xylol	k. A.	k. A.	5.000 mg/kg (Ratte, oral)
p-Xylol	k. A.	k. A.	3.900 mg/kg (Ratte, oral)

**Tab. 9: Physikalisch-chemische Eigenschaften der Phenole und Kresole [79]**

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa] (25 °C)	Wasserlöslichkeit [g/l] (25 °C)	Henrykonstante H (25 °C)	Log P <sub>ow</sub>
Phenol	94,11	61	92,0	$34 \cdot 10^{-6}$	1,48
o-Kresol	108,14	37	26,2	$62 \cdot 10^{-6}$	1,95
m-Kressol	108,14	22	23,0	$11 \cdot 10^{-6}$	1,98
p-Kresol	108,14	16	19,4	$36 \cdot 10^{-6}$	1,93

**Tab. 10: Mutagenität, Carcinogenität u. akute Toxizität der Phenole u. Kresole [79]**

Substanz	Mutagenität	Carcinogenität	akute Toxizität LD <sub>50</sub>
Phenol	inaktiv	inaktiv	414 mg/kg (Ratte, oral)
o-Kresol	k. A.	k. A.	121 mg/kg (Ratte, oral)
m-Kressol	k. A.	k. A.	1.800 mg/kg (Ratte, oral)
p-Kresol	k. A.	k. A.	2.020 mg/kg (Ratte, oral)

## 7. Material und Methoden

### 7.1. Eingesetzte Chemikalien

#### Lösungsmittel und sonstige Chemikalien

Aceton, n-Heptan, Toluol, Essigsäureethylester alle zur Rückstandsanalyse	Baker, Deventer, Holland
Aluminiumoxid, neutral, Aktivitätsstufe I	Merck, Darmstadt
Natriumsulfat, wasserfrei	
Salpetersäure, 67 %, p. A.	Merck, Darmstadt
Salzsäure, 37 %, p. A.	Merck, Darmstadt
Phosphorsäure, 85 %, p. A.	Riedl de Haen, Selze
Wasserstoffperoxid, 30 %, p. A.	Merck, Darmstadt
Reinstwasser für anorg. Analytik	Aufbereitet mit Anlage Seralpur
Stickstoff	Linde AG, Höllriegelsreuth
Soxhletextraktionshülsen	Schleicher & Schüll, Dassel

#### Referenzsubstanzen

16 EPA-PAH PAH KIT 610-N	Supelco Inc, Bellefonte
1-Methylnaphthalin, Biphenyl, 1,2-Dimethylnaphthalin, 1-Methylphenanthren, 9-Methylanthracen, Benzo[b]- fluoren, 1-Methylpyren, o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, Triphenylen, Perylen, Benzo[c]phenanthren, 2,2'-Binaphthyl	alle Sigma-Aldrich, Steinheim
Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, 1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol	alle Supelco Inc. Bellefonte
Phenol, o-Kresol, p-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, 2,3-Di- methylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol	alle Sigma-Aldrich, Steinheim
Benzothiophen, Dibenzothiophen, Naphtho[1,2-b]thio- phen, Naphtho[2,1-b]thiophen, Naphtho[2,3-b]thiophen	alle ASTEC, Münster



## 7.2. Probenbeschreibung

Bei den von der SPG zur Verfügung gestellten Proben handelt es sich zum einen um Abfallproben, die laut Planfeststellungsverfahren in der ersten Phase des kommerziellen Betriebs in die Anlage eingebracht werden durften (**Tab. 11 und 14**), zum anderen um Pyrolyseöl und -koksproben (**Tab. 12, 13 und 15**) aus dem Versuchsbetrieb sowie dem kommerziellen Betrieb. Nähere Informationen über die Herkunft und Art der Inputmaterialproben sind aus Datenschutzgründen nicht zugänglich. Es handelt sich in den meisten Fällen um ein feinkörniges, trockenes Granulat mit einer Korngröße von 1-2 mm. Häufig waren die Proben mit Sägespänen konditioniert, um ein Verkleben zu vermeiden und so ein besseres Rieselvermögen zu erreichen. **Abb. 17** gibt den Ursprung der jeweiligen Probensorte innerhalb der Anlage wieder.

**Tab. 11: Inputmaterial, geordnet nach Abfallschlüsselnummern (ASN)**

Abfallschlüssel	Probennummer	Abfallbezeichnung
<b>54209</b>	Probe 3	fett- und överschmutzte Betriebsmittel
<b>54209</b>	Probe 5	fett- und överschmutzte Betriebsmittel
<b>54209</b>	Probe 11	fett- und överschmutzte Betriebsmittel
<b>54209</b>	Probe 12	fett- und överschmutzte Betriebsmittel
<b>55503</b>	Probe 1	Farb- und Lackschlämme
<b>55510</b>	Probe 2	Lackierereiabfälle, nicht ausgehärtet
<b>55503</b>	Probe 6	Farb- und Lackschlämme
<b>55512</b>	Probe 7	Altlacke, Altfarben, nicht ausgehärtet
<b>55503</b>	Probe 17	Farb- und Lackschlämme
<b>55370</b>	Probe 8	Lösungsmittel, halogenfrei
<b>55220</b>	Probe 9	Lösungsmittel, halogenhaltig
<b>55370</b>	Probe 10	Lösungsmittel, halogenfrei
<b>57127</b>	Probe 4	Rückstände aus der Kunststoffherstellung und -verarbeitung
<b>57801</b>	Probe 18	Schredderrückstände, Leichtfraktion

Die Proben 13 bis 15 sowie V und VI stammen aus dem Versuchsbetrieb im November 1987. Die Proben I bis IV wurden im Dezember 1995 aus dem Tanklager entnommen und stammen aus der letzten Phase des Versuchsbetriebs. Probe III stammt zwar aus

dem Betriebstanklager IV, ist aber dem äußeren Anschein nach (Farbe, Geruch) und den Analysenergebnissen zufolge eher mit Probe 15 (BTX-Öl) zu vergleichen. Probe IV besitzt dagegen den Charakter der Proben I und II.

**Tab. 12: Öl- und Koksproben aus der Pyrolyseanlage und der Kokerei**

Probensorte	Probenbezeichnung	Probenahmeort	Probenahmezeitpunkt
<b>Leichtöl</b>	Probe V	k. A.	November 1987
<b>Leichtöl</b>	Probe 13	k. A.	November 1987
<b>Leichtöl</b>	Probe I	Betriebslager I	Dezember 1995
<b>Leichtöl</b>	Probe II	Betriebslager II	Dezember 1995
<b>Leichtöl</b>	Probe IV	BTX-Lager	Dezember 1995
<b>Leichtöl</b>	Probe VIII	Dekanter II	Mai 1996
<b>Leichtöl</b>	Probe IX	Dekanter II	Juli 1996
<b>Leichtöl</b>	Probe XII	Dekanter II	Oktober 1997
<b>Leichtöl</b>	Probe XIII	Dekanter II	November 1997
<b>Leichtöl</b>	Probe XIV	Dekanter II	Dezember 1997
<b>Schweröl</b>	Probe VI	k. A.	November 1987
<b>Schweröl</b>	Probe 14	k. A.	November 1987
<b>Schweröl</b>	Probe X	Dekanter I	Juli 1996
<b>Schweröl</b>	Probe XV	Dekanter I	Dezember 1997
<b>BTX-Öl</b>	Probe 15	k. A.	November 1987
<b>BTX-Öl</b>	Probe III	Betriebslager IV	Dezember 1995
<b>Koks</b>	Probe 16	Koksaustrag	k. A.
<b>Koks</b>	Probe VII	Koksaustrag	April 1996
<b>Steinkohlen- teer</b>	Probe XVI	Kokerei Salz- gitter AG	k. A.
<b>Rohbenzol</b>	Probe XVII	Kokerei Salz- gitter AG	k. A.

Es war leider nicht in Erfahrung zu bringen, welche Art an Inputmaterial zum Zeitpunkt der Probenahme der Proben aus dem Versuchsbetrieb pyrolysiert worden war. Die Proben VII, VIII, IX, X und XI stammen aus der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs der Pyrolyseanlage. Als Inputmaterial wurde ein Gemisch aus fett- und ölverschmutzten Betriebsmitteln sowie Farbschlämmen, Altlacken und Lackierereiabfällen

verwendet. Probe X ist eine Schlammprobe aus Dekanter I und enthält aus diesem Grund einen erhöhten Anteil an Inertmaterial und Staub, der sich beim Auskondensieren des Öls am Dekanterboden absetzt. Die Proben XII, XIII, XIV und XV schließlich stammen aus dem laufenden Betrieb. Als Inputmaterial dienten ähnlich wie in den Proben aus der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel, Altlacke, Altfarben und andere heizwertreiche Abfälle.

Zusätzlich zu den Pyrolyseölproben wurden eine Steinkohlenteerölprobe sowie eine Rohbenzolprobe aus der Kokerei der Salzgitter AG untersucht, um einen Vergleich der Produkte aus der Abfallpyrolyse mit Kokereiprodukten durchzuführen.

Die Pyrolyseöle sind tiefschwarze Flüssigkeiten von intensivem, unangenehmem Teergeruch. Sie lösen sich in polaren organischen Lösemitteln wie Toluol und Aceton nahezu vollständig unter Gelbfärbung, während vor allem bei den Schwerölproben beim Lösen in unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Heptan ein schwarzer, unlöslicher Rückstand auftritt. Im Gegensatz zu den Leichtölproben aus dem Versuchsbetrieb, die relativ zähflüssig sind, handelt es sich bei den Leichtölproben XII, XIII und XIV um Flüssigkeiten geringerer Viskosität.

Schweröle unterscheiden sich von Leichtölen durch die höhere Viskosität und durch einen weniger intensiven Geruch, was auf den geringeren Anteil an leichtflüchtigen Komponenten zurückzuführen ist. BTX-Öle sind gelbbraun gefärbte Flüssigkeiten mit einem intensiven aromatischen Geruch. Beim Pyrolysekoks handelt es sich um ein feinkörniges schwarzes Granulat. Literaturangaben zufolge ist der Begriff Koks irreführend, da der Kohlenstoffanteil bei max. 30 % liegt [96], und das Material zum überwiegenden Anteil aus anorganischen Salzen besteht. Aus diesem Grund sollte man eher den Begriff Pyrolyserückstand verwenden.

**Tab. 13: Pyrolyseöl- und Koksproben aus den verschiedenen Phasen der Anlage**

	<b>Versuchsbetrieb, frühere Phase</b>	<b>Versuchsbetrieb, letzte Phase</b>	<b>Kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase</b>	<b>Laufender Betrieb</b>
<b>Leichtöl</b>	Proben 13,V	Proben I, II, IV	Proben VIII, IX	Proben XII, XIII, XIV
<b>Schweröl</b>	Proben 14, VI	-	Probe X	Probe XV
<b>BTX-Öl</b>	Probe 15	Probe III	-	-
<b>Koks</b>	-	Probe 16	Probe VII	-

**Tabelle 14: Inputmaterial, geordnet nach Probenbezeichnungen**

<b>Probennummer</b>	<b>Abfallschlüssel</b>	<b>Abfallbezeichnung</b>
Probe 1	55503	Farb- und Lackschlämme
Probe 2	55510	Lackierereiabfälle, nicht ausgehärtet
Probe 3	54209	fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel
Probe 4	57127	Rückst. aus der Kunststoffherst. u. -verarb.
Probe 5	54209	fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel
Probe 6	55503	Farb- und Lackschlämme
Probe 7	55512	Altlacke, Altfarben, nicht ausgehärtet
Probe 8	55370	Lösungsmittel, halogenfrei
Probe 9	55220	Lösungsmittel, halogenhaltig
Probe 10	55370	Lösungsmittel, halogenfrei
Probe 11	54209	fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel
Probe 12	54209	fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel
Probe 17	55503	Farb- und Lackschlämme
Probe 18	57801	Schredderrückstände, Leichtfraktion

**Tabelle 15: Pyrolyse- und Kokereiprodukte, geordnet nach Probenbezeichnungen**

<b>Probennummer</b>	<b>Probensorte</b>	<b>Probenahmeort</b>	<b>Probenahmezeitpunkt</b>
Probe 13	Leichtöl	k. A.	Nov 87
Probe 14	Schweröl	k. A.	Nov 87
Probe 15	BTX-Öl	k. A.	Nov 87
Probe 16	Koks	Koksaustrag	k. A.
Probe I	Leichtöl	Betriebslager I	Dez 95
Probe II	Leichtöl	Betriebslager II	Dez 95
Probe III	BTX-Öl	Betriebslager IV	Dez 95
Probe IV	Leichtöl	BTX-Lager	Dez 95
Probe V	Leichtöl	k. A.	Nov 87
Probe VI	Schweröl	k. A.	Nov 87
Probe VII	Koks	Koksaustrag	Apr 96
Probe VIII	Leichtöl	Dekanter II	Mai 96
Probe IX	Leichtöl	Dekanter II	Jul 96
Probe X	Schweröl	Dekanter I	Jul 96
Probe XII	Leichtöl	Dekanter II	Okt 97
Probe XIII	Leichtöl	Dekanter II	Nov 97
Probe XIV	Leichtöl	Dekanter II	Dez 97
Probe XV	Schweröl	Dekanter I	Dez 97
Probe XVI	Kokereiteer	Kokerei Salzg. AG	k. A.
Probe XVII	Rohbenzol	Kokerei Salzg. AG	k. A.

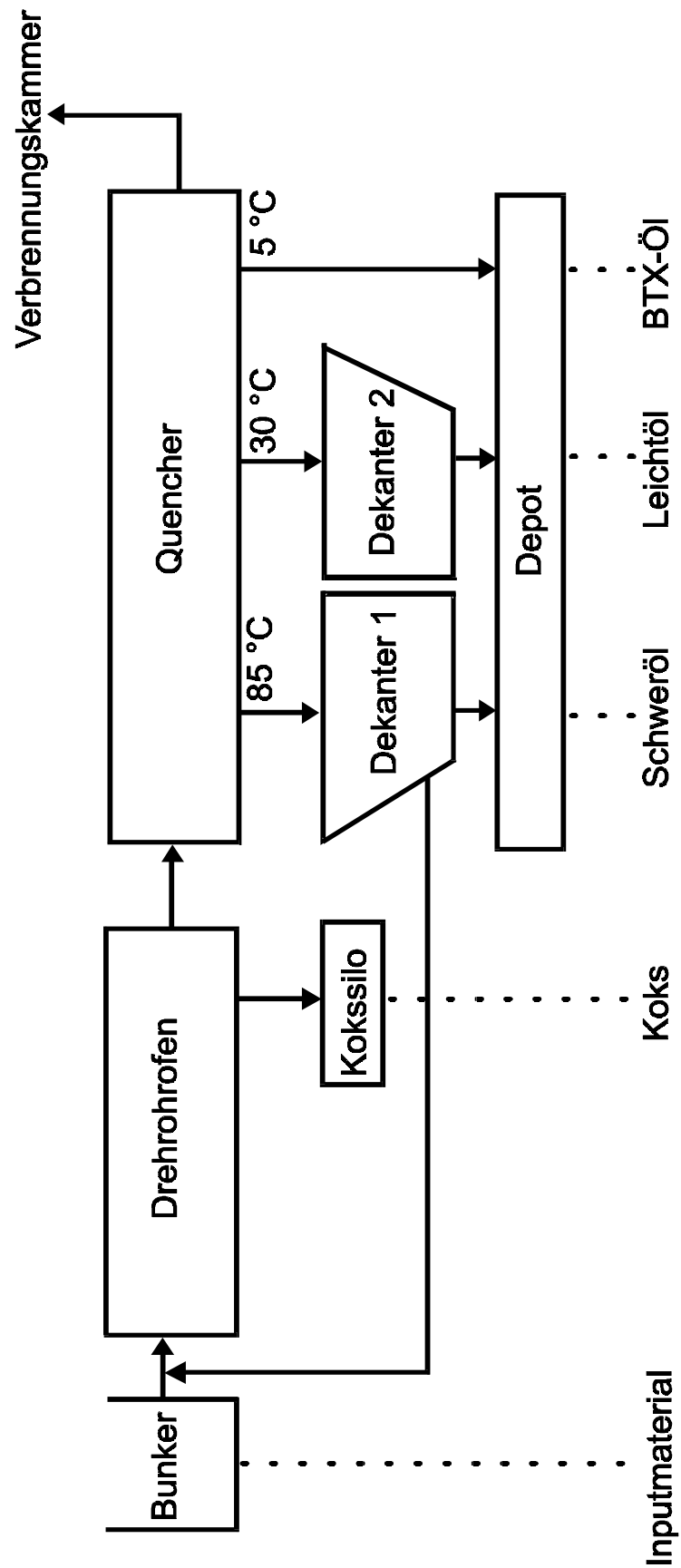


Abb. 17: Schematische Darstellung des Ablaufs und Ursprung der Proben in der Pyrolyseanlage

### 7.3. IR-Spektroskopie

Im Falle der Pyrolyseölproben wird die IR-Spektroskopie eingesetzt, um das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen CH-Gruppen abzuschätzen und zu klären, ob höhere Konzentrationen an chinoiden Substanzen in dem untersuchten Material vorhanden sind (Hinweis auf Carbonylgruppen). Die Messungen werden an einem FT-IR Biorad FTS-7 durchgeführt.

### 7.4. $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit zu ähnlichen Zwecken wie die IR-Spektroskopie eingesetzt. So können anhand der chemischen Verschiebung der Signale Strukturmerkmale der in den Pyrolyseölen enthaltenen Verbindungen wie aliphatische, olefinische und aromatische CH-Gruppen identifiziert werden. Die Messungen erfolgen an einem Bruker AC-200 mit einer Anregungsfrequenz von 200 Mhz.

### 7.5. Elementaranalysen

Die Elementaranalyse wird zum einen zur Bestimmung des C/H-Verhältnisses als einem wichtigen Parameter in der Teeranalytik und zum Vergleich mit Literaturdaten angewandt, zum anderen, um Informationen über den Gehalt an Heteroatomen wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel zu erhalten (Verwendetes Meßgerät: Elementar Vario EL).

### 7.6. Bestimmung des TOC-Gehalts von Pyrolysekoks

1 g Probe wird bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit 12,5 % HCl mehrere Stunden auf 100 °C erhitzt und anschließend bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand wird mit einem Achatmörser verrieben. 1-2 mg Probe werden anschließend im Feststoffmodul des TOC-Analyzer in reinem O<sub>2</sub> verbrannt und der TOC-Gehalt als freigesetztes CO<sub>2</sub> mit einem NDIR-Detektor bestimmt. Die Kalibrierung des TOC-Analyzers erfolgt mittels eines Phthalsäurestandards. Die Parameter sind der **Tab. 16** zu entnehmen.

**Tab. 16: Meßparameter des TOC-Analyzers**

<b>Gerätetyp</b>	Dohrmann DC-90
<b>NDIR-Detektor</b>	Fuji 3300
<b>Datenaufzeichnung</b>	Software Peak 96, Hewlett Packard

**7.7. Bestimmung des Schwefelgehalts von Pyrolyseölen**

200 mg Probe werden in Heavy Duty Vessels eingewogen, mit 10 ml HNO<sub>3</sub> (konz.) und 2,5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (konz.) versetzt und im Mikrowellenaufschlußgerät aufgeschlossen. Die Parameter sind in **Tab. 17** angegeben. Nach Zugabe von weiteren 2,5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird der Aufschluß erneut durchgeführt. Anschließend wird die Probe filtriert, auf exakt 20 ml aufgefüllt und mit ICP-OES gemessen (**Tab. 18**).

**Tab. 17: Meßparameter des Mikrowellenaufschlußgerätes**

<b>Gerätetyp</b>	CEM 2.000				
<b>Aufschlußgefäße</b>	Heavy Duty Vessels				
<b>Leistung [%]</b>	100	100	100	100	100
<b>Druck [Psi]</b>	100	200	400	500	600
<b>Zeit [sec]</b>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
<b>TAP [sec]</b>	500	500	500	500	500
<b>Tempertatur [°C]</b>	120	140	180	180	200

**Tab. 18: Geräteparameter der ICP-OES**

<b>Gerätetyp</b>	JY-70 Plus (simultan/sequentiell)
<b>HF-Leistung</b>	520 W
<b>Zerstäuber</b>	Cross Flow; 2.900 hPa
<b>Meßmodus</b>	Sequentiell
<b>Carrier Gas</b>	0,4 L/min
<b>Coating Gas</b>	0,3 L/min
<b>Plasma Gas</b>	12 L/min
<b>Gitter</b>	Holographisch, 2.400 Striche/mm
<b>Fokallänge</b>	1 m
<b>Meßwellenlänge</b>	Schwefel 181,978 nm

### 7.8. Screening von leichtflüchtigen Substanzen in Pyrolyseöl mit Headspace-GC/MS

Die Analyse mittels Headspace-GC/MS besitzt den Vorteil, daß die Proben ohne Aufarbeitung untersucht werden können. 100 mg Pyrolyseölprobe werden in ein Headspacegläschen eingefüllt und mittels Headspace-GC/MS gemessen (**Tab. 19**).

**Tab. 19: Headspace-GC/MS Parameter**

Gaschromatograph	Varian 3400
Detektor	ITD 800 Finnigan MAT
Injektor	Split/ Splitless Injektor
Headspace Parameter	Druckbeaufschlagung: 10 s Spülen der Probenschleife: 10 s Injektionsdauer: 60 s Temperierdauer: 30 min Badtemperatur (Leichtöl): 50 °C Badtemperatur (Schweröl): 105 °C Probenschleifentemp. (Leichtöl): 55 °C Probenschleifentemp.(Schweröl): 110 °C
Trennkapillare	DB 624, Länge: 30 m, i. D.: 0,32 mm, Filmdicke: 1,8 µm (J&W)
Kopfdruck	8 psi
Temperaturprogramm	45 °C, 5 min, 8 °C/min auf 240 °C, 8 min
Trärgas	Helium
Flußrate	1 ml/min
Split	Leichtöl: 86 ml/min Schweröl: 6 ml/min
Ionisationsart	EI, 70 eV



### 7.9. Bestimmung von BTX-Aromaten in Pyrolyseölen

100 mg Pyrolyseöl werden in einem 10 ml-Meßkolben eingewogen und mit n-Hexan auf exakt 10 ml aufgefüllt. Anschließend wird 1 ml Probe abgenommen und mit n-Hexan 1:10 verdünnt. Die Messung erfolgt mittels GC/MS mit folgenden Meßparametern (**Tab. 20**).

**Tab. 20: GC/MS Parameter zur Bestimmung von BTX-Aromaten**

Gaschromatograph	Varian 3400
Detektor	ITD 800 Finnigan MAT
Injektor	Split/ Splitless Injektor 10-75
Trennkapillare	DB 5, Länge: 60 m, i. D.: 0,32 mm, Filmstärke: 0,25 µm (J&W)
Temperaturprogramm	40 °C, 5 min, 5 °C/min auf 100 °C, 10 °C/min auf 220 °C, 15 °C/min auf 280 °C, 5 min
Kopfdruck	15 psi
Trärgas	Helium
Flußrate	1 ml/min
Ionisationsart	EI, 70 eV

### 7.10. Screeninganalyse von Pyrolyseölproben

50 g neutrales Aluminiumoxid (5 % H<sub>2</sub>O) werden in eine mit n-Heptan gefüllte und mit Watte verschlossene Glassäule eingerieselt und mit 5 g Natriumsulfat überschichtet. Nach Konditionierung mit 100 ml n-Heptan und Auftragen von 0,5 g Pyrolyseöl in 2 ml Toluol wird folgendermaßen fraktioniert eluiert: 100 ml n-Heptan, 200 ml n-Heptan/Essigsäureethylester 99:1, 100 ml n-Heptan/ Essigsäureethylester 9:1, 100 ml n-Heptan/Essigsäureethylester 1:1

Die einzelnen Fraktionen werden mit GC/MS im Fullscanmode gemessen. Das Massenspektrum jedes einzelnen GC-Peaks wird mit den Einträgen in den Spektrenbibliotheken (Wiley: ca. 130.000 Einträge, NBS54k: ca. 50.000 Einträge) verglichen. Anschließend werden die identifizierten Verbindungen als Referenzsubstanz ebenfalls im Fullscanmode gemessen. Nur bei Übereinstimmung der Retentionszeit sowie des Massenspektrums der Probe mit der Referenzsubstanz gilt eine Verbindung als nachgewiesen. Die Meßparameter sind **Tab. 21** zu entnehmen.

### 7.11. Geräte und Meßparameter zur Bestimmung von PAH, PASH und Phenolen

Die qualitative und quantitative Bestimmung der PAH, PASH und Phenole wird massenspektrometrisch im SIM-Modus durchgeführt. Zur gaschromatographischen Trennung kommt eine unpolare Trennsäule (DB-5) zur Anwendung. Mit der verwendeten Trennkapillare war eine Trennung der Substanzpaare Benzo[b]fluoranthen/Benzo[k]fluoranthen sowie Dibenzothiophen/Naphtho[1,2-b]thiophen nicht möglich, so daß diese Verbindungen jeweils als Summe bestimmt wurden. Die gaschromatographische Trennung von Dibenzothiophen und Naphtho[1,2-b]thiophen gelingt allerdings bei Verwendung einer CP-Sil 88-Kapillare [97]. Die GC/MS-Parameter sind in **Tab. 21** aufgeführt.

**Tab. 21: GC/MS-Parameter**

Gaschromatograph	HP 5890 Series II, Hewlett Packard
Detektor	HP 5970 B bzw. HP 5971 Series Mass Selective Detector
Injektor	Kaltaufgabesystem KAS II, Gerstel bzw. Split-Splitless Injektor
Injektortemperatur (KAS II)	60 °C, 12 °C/s auf 300 °C, 2 min isotherm, 12 °C/s auf 350 °C, 2 min isotherm
Injektortemperatur (Split/Splitlessinjektor)	60 °C, 10 °C/s auf 300 °C, 15 min isotherm
Trennkapillare für PAH, PASH, Phenole	DB-5, Länge: 30 m, i. D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm (J&W)
Temperaturprogramm für PAH, PASH und Phenole	60 °C, 4 min isotherm, 10 °C/min auf 300 °C, 15 min isotherm
Transferline	300 °C (DB-5)
Injektionsvolumen	1 µl
Flußrate	0,8 ml/min
Trärgas	Helium
Kopfdruck	8 psi
Ionisationsart	EI, 70 eV

Die quantitative Bestimmung erfolgt mittels externer Kalibrierung. Dazu werden Lösungen mit Konzentrationen von 10 ng/μl bis 50 pg/μl (PAH und PASH) bzw. 100 ng/μl bis 1 ng/μl (Phenole) verwendet. Ist die Konzentration einer Substanz zu hoch und somit außerhalb des Kalibrierbereichs, wird die Probe 1:10 verdünnt und erneut gemessen. Eine Substanz gilt als nachgewiesen, wenn die Retentionszeit des Signals in der untersuchten Massenspur um nicht mehr als 2 s von der des Standards abweicht. Die verwendeten Moleküle sind in **Tab. 22** angegeben

**Tab. 22: Zur Bestimmung der PAH, PASH und Phenole verwendete Moleküle**

<b>EPA-PAH</b>	<b>m/z</b>	<b>Weitere PAH</b>	<b>m/z</b>
Naphthalin	128	1-Methylnaphthalin	142
Acenaphthylen	152	Biphenyl	154
Acenaphthen	154	1,2-Dimethylnaphthalin	156
Fluoren	166	1-Methylphenanthren	192
Phenanthren	178	9-Methylantracen	192
Anthracen	178	Triphenylen	228
Fluoranthren	202	Benzo[c]phenanthren	228
Pyren	202	o-Terphenyl	230
Benzo[a]anthracen	228	m-Terphenyl	230
Chrysen	228	p-Quaterphenyl	230
Benzo[b]fluoranthren	252	1-Methylpyren	216
Benzo[k]fluoranthren	252	Benzo[b]fluoren	216
Benzo[a]pyren	252	Perylen	252
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	276	2,2'-Binaphthyl	254
Dibenzo[a,h]anthracen	278		
Benzo[g,h,i]perylene	276	<b>Phenole</b>	<b>m/z</b>
		Phenol	94
<b>PASH</b>	<b>m/z</b>	o-Kresol	108
Benzothiophen	134	p-Kresol	108
Dibenzothiophen	184	2,6-Dimethylphenol	122
Naphtho[1,2-b]thiophen	184	2,3-Dimethylphenol	122
Naphtho[2,1-b]thiophen	184	3,5-Dimethylphenol	122
Naphtho[2,3-b]thiophen	184	3,4-Dimethylphenol	122

### 7.12. Bestimmung von PAH und PASH in Pyrolysekoks

10 g Probe werden im Exsiccator mehrere Tage getrocknet und einer 16 h-Soxhletextraktion (Extraktionsmittel: 150 ml Toluol) mit einer Rate von 4-5 Umläufen/h unterzogen. Nach Einengen der Probe am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 70 hPa werden die PAH und PASH massenspektrometrisch mittels einer externen Kalibrierung bestimmt (Meßparameter siehe **Tab. 21**).

### 7.13. Durchführung von Laborpyrolysen

Die Ofentemperatur wird mittels der Ofensteuerung eingestellt und nach 60 min als konstant betrachtet. 100 mg des Probenmaterials werden in die kalte Zone der Pyrolyseapparatur eingebracht. Anschließend wird die Apparatur 10 min lang bei einem Volumenstrom von 200 ml/min mit Stickstoff gespült. Daraufhin wird der Stickstoffstrom auf ein Minimum reduziert und das Probenmaterial zügig in die heiße Zone des Ofens eingebracht. Nach Abklingen der auftretenden Gasentwicklung, vorwiegend Wasserdampf, setzt die eigentliche Pyrolysephase nach ca. 20 sec unter Auftreten von gelbbraunen Nebeln ein. Die Pyrolysegase werden in drei nacheinandergeschalteten Waschflaschen, die jeweils mit 50 ml Toluol gefüllt sind, aufgefangen. Der Stickstoffstrom wird wieder auf 200 ml/min erhöht, um die entstandenen Pyrolyseprodukte zügig zu überführen und für eine Zeit von 10 min aufrechterhalten. Der Inhalt der Waschflaschen wird schließlich vereinigt und am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 70 hPa auf genau 10 ml eingengt. Nach Filtrieren über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette erfolgt die gaschromatographische Analyse mittels GC/MS. Die Abmessungen des Systems sind **Tab. 23** zu entnehmen. Siehe dazu auch **Abb. 18**.

**Tab. 23: Abmessungen des Laborpyrolysesystems**

<b>Ofen:</b>	Länge:	62 cm
	Durchmesser:	5 cm
	Temperatur:	200-900 °C
<b>Verbrennungsrohr:</b>	Länge:	100 cm
	Innendurchmesser:	3 cm
<b>Verbrennungsschiffchen:</b>	Länge:	12 cm
	Wandstärke:	1 mm

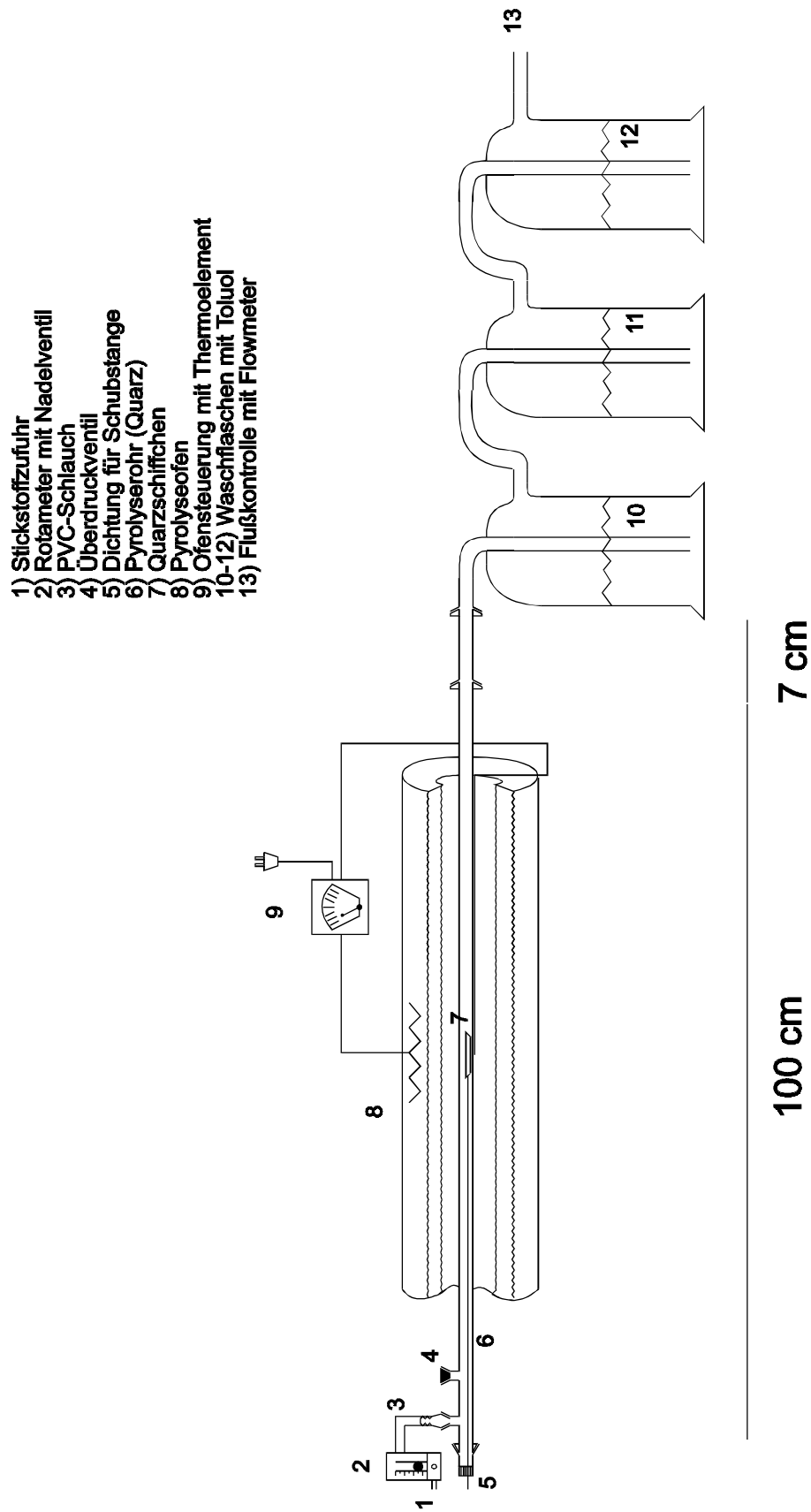


Abb. 18: Pyrolyseapparatur zur Untersuchung des Pyrolyseverhaltens von Inputmaterialien

#### 7.14. Qualitätssicherung

Um Verschleppungen von Substanzen und damit erhöhte Blindwerte zu vermeiden, wird auf die Reinigung der verwendeten Glasgeräte besonderen Wert gelegt. So werden die Glasgeräte nach Benutzung zunächst mit Aceton bzw. mit n-Heptan gespült. Ist die Reinigungswirkung nicht ausreichend, so werden die Glasgefäße mit Aceton gefüllt und 5 min im Ultraschallbad beschallt. Anschließend erfolgt die Reinigung in einer Labor-spülmaschine. Vor Gebrauch werden die Glasgefäße mit dem zu verwendenden Löse-mittel gespült.

Die Analysen werden regelmäßig durch Messen der Proben mit GC/MS im Fullscan-mode und Vergleich der erhaltenen Massenspektren mit Spektrenbibliothekseinträgen abgesichert.

Die Aufarbeitungsmethode zur Bestimmung von PAH, PASH und Phenolen wird durch Wiederfindungsexperimente abgesichert. Zur weiteren Verifizierung der quantitativen Ergebnisse werden die Analysen als Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen durchgeführt.

#### 7.15. Abfallentsorgung

Feste Laboratoriumsabfälle wie gebrauchte Soxhlethülsen sowie gebrauchte Adsorben-tien wie Aluminiumoxid werden über den Hausmüll entsorgt. Flüssige Abfälle wie gro-ße Mengen an organischen Lösemitteln, die beim Einengen der Pyrolyseölproben nach der Aufarbeitung anfallen, werden getrennt gesammelt und an Mitarbeiter des Instituts für Organische Chemie der TU-Braunschweig weitergegeben, wo sie Einsatz in der or-ganischen Synthese finden. Dazu gehören unter anderem Toluol, Aceton, Essigsäu-reethylester und n-Heptan.

Die beim Reinigen der Glasgeräte anfallenden Spüllösungen, die durch Pyrolyseölin-haltstoffe kontaminiert sind, werden gesammelt und über das zentrale Abfallager ent-sorgt.

## 8. Ergebnisse und Diskussion

Da es sich bei Pyrolyseöl um ein komplexes Vielstoffgemisch handelt, ist es nicht möglich, eine vollständige qualitative und quantitative Analyse aller Inhaltstoffe durchzuführen. So enthalten die Gaschromatogramme mehr als 500 Signale, und es ist davon auszugehen, daß eine noch größere Anzahl an Verbindungen nur in Spuren vorliegt. So dürfte allein schon die Zahl der gaschromatographisch bestimmbar Stoffe bei über 1000 Einzelstoffen liegen. Es ist weiterhin anzunehmen, daß in den Pyrolyseölen noch eine Vielzahl an nicht gaschromatographierbaren Substanzen existiert, so daß vermutlich die Gesamtzahl der Stoffe mehrere Tausend umfassen dürfte. Aus diesem Grund werden zum einen Techniken wie die IR-Spektroskopie, die NMR-Spektroskopie und die Elementaranalyse herangezogen, um das Pyrolyseöl als ganzes zu beschreiben und Anhaltspunkte für charakteristische Stoffklassen im Pyrolyseöl zu finden. Zum anderen werden, basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, gezielt Einzelstoffe ausgewählt, die Vertreter der wichtigsten Stoffklassen darstellen. Ausgehend von deren Konzentration kann dann eine Abschätzung der Menge der gesamten Stoffklasse vorgenommen werden.

### 8.1. IR-Spektroskopie

Der Vorteil der IR-Spektroskopie liegt darin, daß die Probe in ihrer Gesamtheit ohne Vorbehandlung untersucht werden kann. Die Identifikation von Einzelstoffen in Substanzgemischen mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist nur selten möglich, jedoch werden häufig Hinweise auf funktionelle Gruppen innerhalb der Probe erhalten. Man unterscheidet im IR-Spektrum zwei Bereiche (**Abb. 19**): Den Bereich oberhalb  $1.500\text{ cm}^{-1}$  und den Bereich unterhalb  $1.500\text{ cm}^{-1}$ .

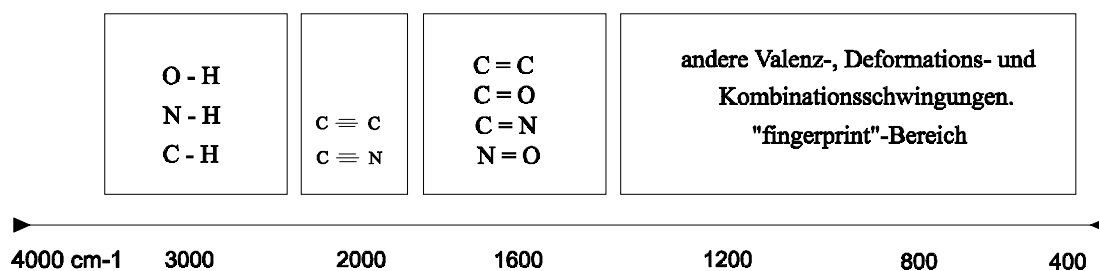
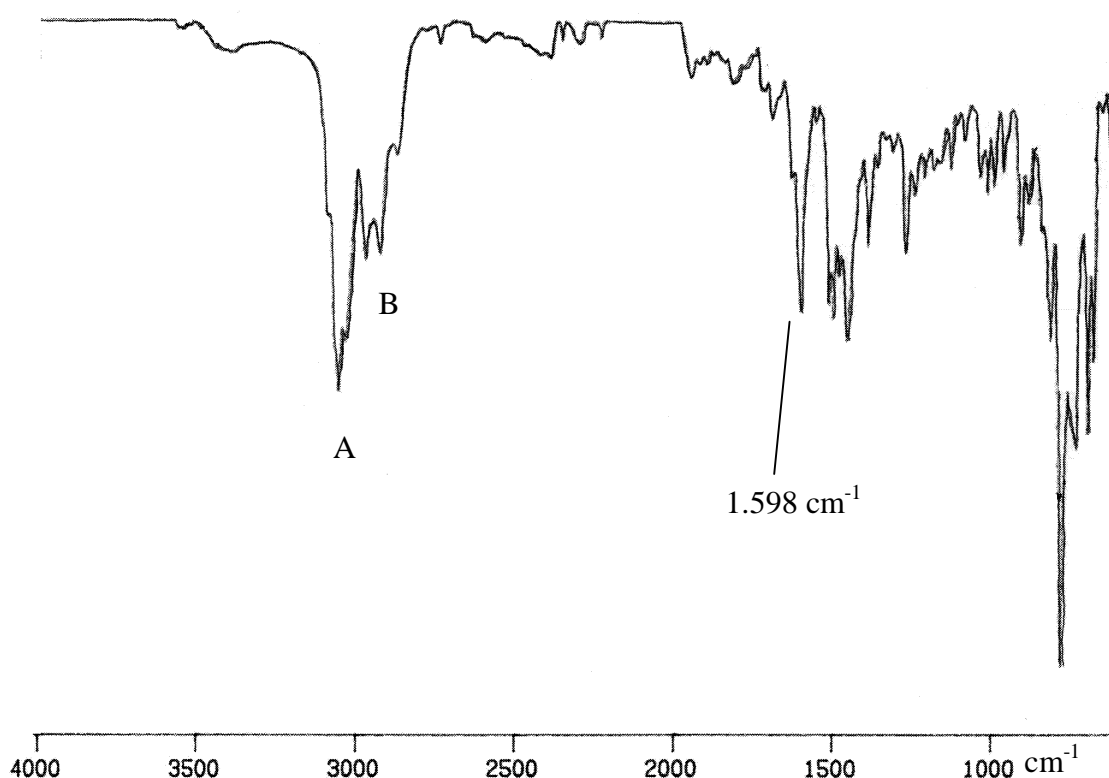


Abb. 19: Absorptionsbereiche von IR-Spektren [98]

Oberhalb  $1.500\text{ cm}^{-1}$  treten die Valenzschwingungen der einzelnen funktionellen Gruppen eines Moleküls als Absorptionsbanden auf, während der Bereich unterhalb  $1.500\text{ cm}^{-1}$  vorzugsweise als Gerüst- und Deformationsschwingungen das Molekül als ganzes charakterisiert. Dieser zweite Bereich wird als „Fingerprint“-Region bezeichnet. Bei Stoffgemischen kommt es in diesem Bereich zu Überlagerungen der Schwingungen der einzelnen Inhaltstoffe, so daß eine Identifizierung einzelner Komponenten meist unmöglich ist. **Abb. 20** zeigt beispielhaft das IR-Spektrum der Probe VIII (Leichtöl, kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase).

Die Abwesenheit einer Carbonylbande (das Signal bei  $1.598\text{ cm}^{-1}$  besitzt für eine Carbonylbande eine zu geringe Absorptionsfrequenz und ist vermutlich den Gerüstschwingungen zuzuordnen) zeigt, daß die Probe keine Ketone, Aldehyde, Ester oder Carbonsäuren in nennenswerten Mengen enthält. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff muß daher vorwiegend in Form von Alkoholen bzw. Phenolen oder Ethern gebunden sein.



**Abb. 20:** IR-Spektrum, Leichtöl, kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase (Probe VIII); A: aromatische CH-Valenzschwingungen, B: aliphatische CH-Valenzschwingungen

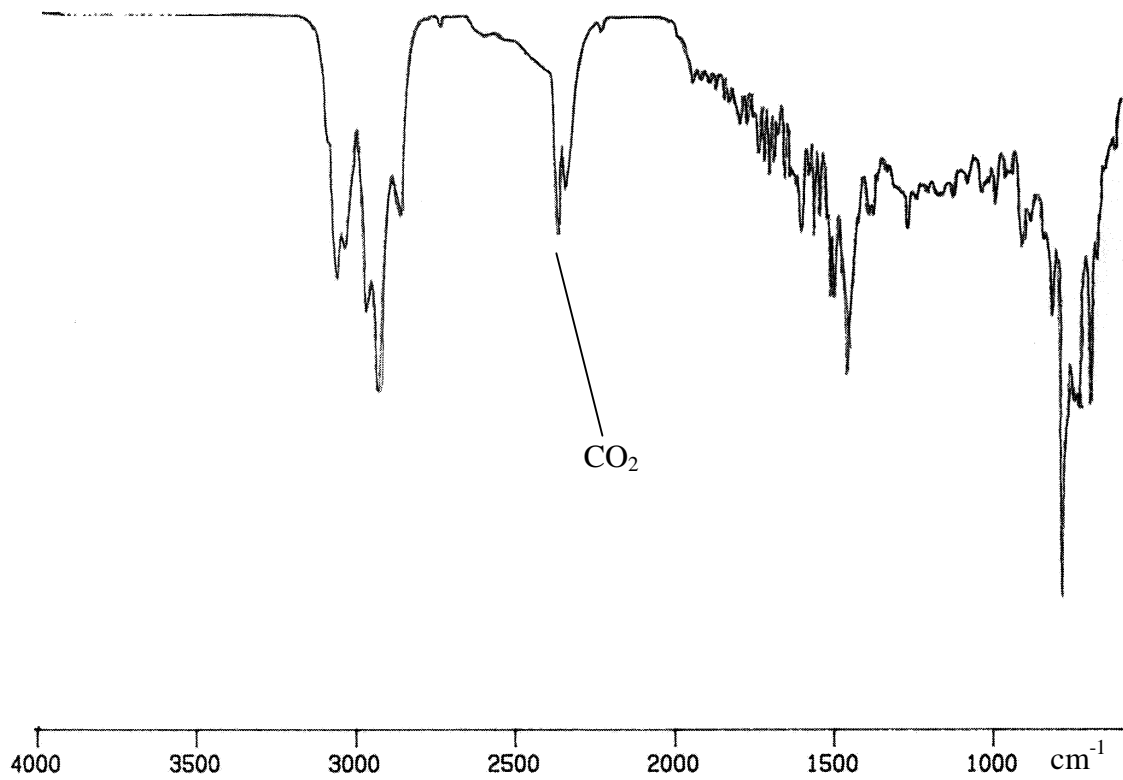


Zwischen  $2.000$  und  $2.500\text{ cm}^{-1}$ , einem Bereich, der für acetylenische bzw. nitrilische Dreifachbindungen charakteristisch ist, werden keine Absorptionsbanden detektiert, so daß der enthaltene Stickstoff als aminischer oder pyridinischer Stickstoff vorliegen muß.

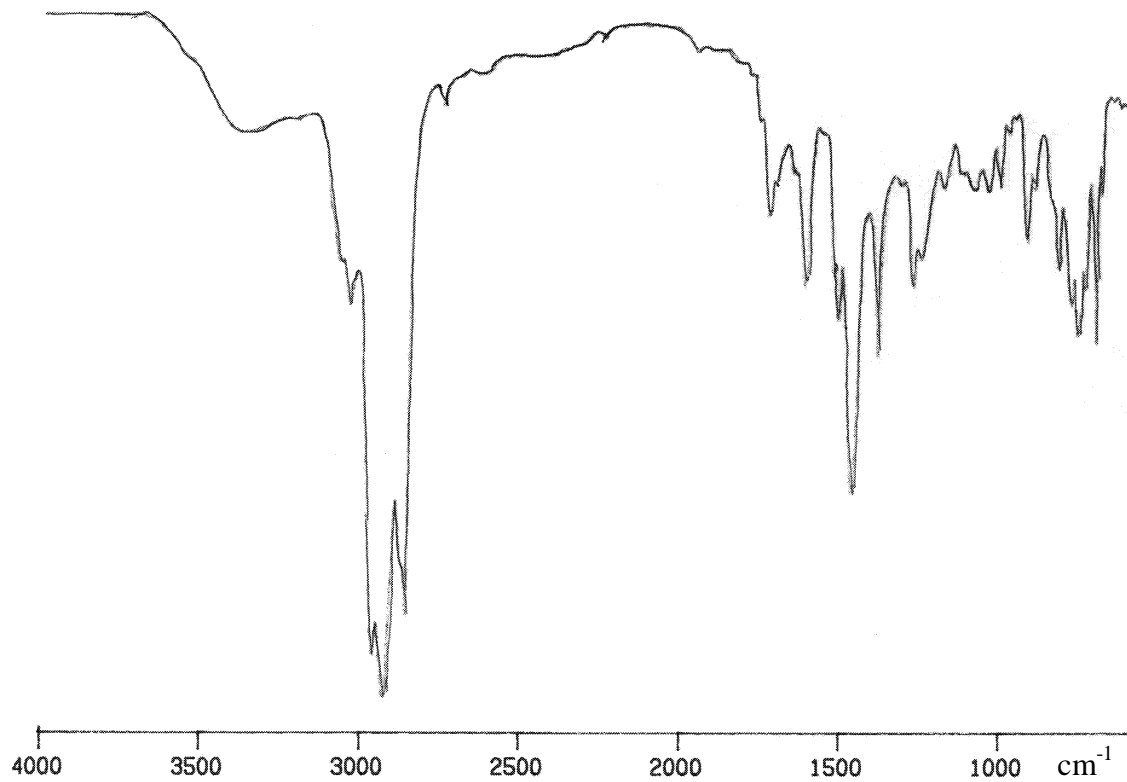
Weiterhin zeigt die Probe Absorptionsbanden im Bereich von  $2.850\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$  (aliphatische  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung) und  $3.000\text{--}3.100\text{ cm}^{-1}$  (aromatische CH-Valenzschwingungen). Die aromatischen Valenzschwingungen zeigen im Normalfall nur eine schwache Absorption im Verhältnis zu den aliphatischen Valenzschwingungen (Faktor ca 1:10 [99]). In der untersuchten Probe IX liegt jedoch die Absorption der aromatischen CH-Valenzschwingung höher als die der aliphatischen CH-Valenzschwingung. Der Gehalt an aromatisch gebundenen Protonen übersteigt den der aliphatisch gebundenen somit deutlich.

Das breite Signal oberhalb  $3.300\text{ cm}^{-1}$  kann möglicherweise durch OH- bzw. NH-Valenzschwingungen hervorgerufen werden, was auf phenolische bzw. aminische In-haltstoffe hindeutet.

Beim Vergleich der IR-Spektren der Pyrolyseöle aus dem Versuchsbetrieb und aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs fällt die weitgehende Übereinstimmung der Spektren auf (**Abb. 20 und 21**). In den Proben aus dem laufenden Betrieb jedoch zeigt sich als Abweichung die deutlich kleinere Absorptionsbande für die aromatische CH-Valenzen im Verhältnis zur aliphatischen CH-Valenzschwingung (**Abb. 22**). Das deutet darauf hin, daß in den Proben aus dem Versuchsbetrieb und der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs sehr hohe Anteile an aromatischen Kohlenwasserstoffen vorliegen, während in den Proben aus dem laufenden Betrieb vor allem längerkettige, aliphatische Verbindungen enthalten sind.



**Abb. 21: IR-Spektrum, Leichtöl, Versuchsbetrieb, frühere Phase (Probe V)**

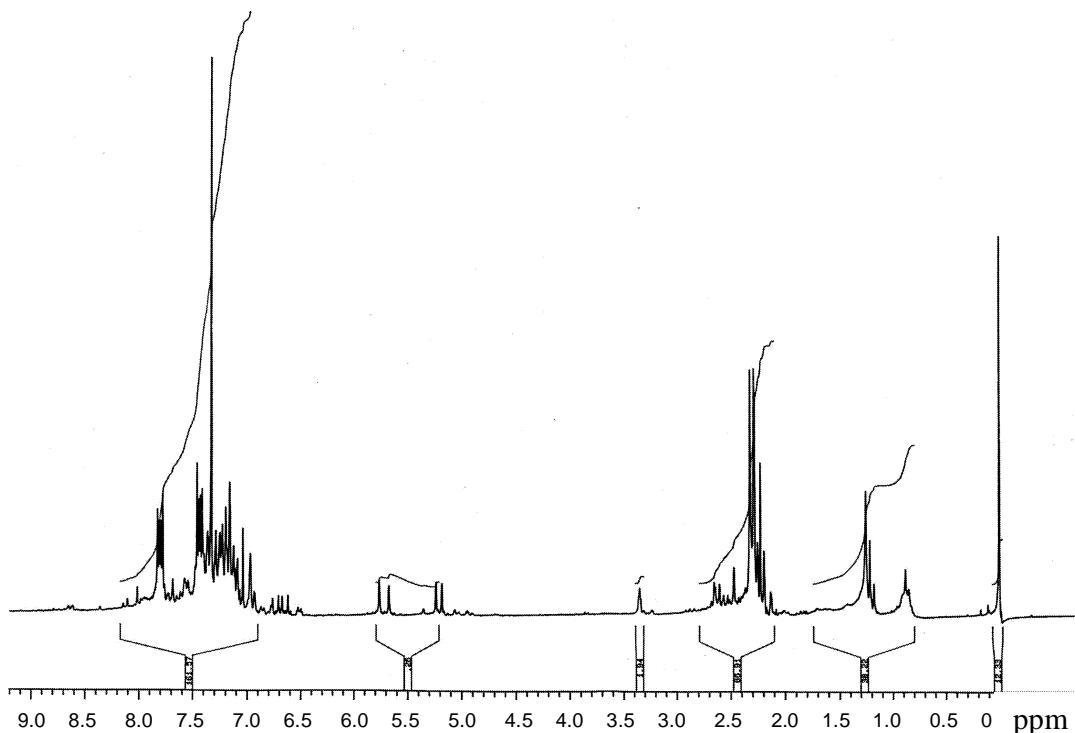


**Abb. 22: IR-Spektrum, Leichtöl, laufender Betrieb (Probe XII)**

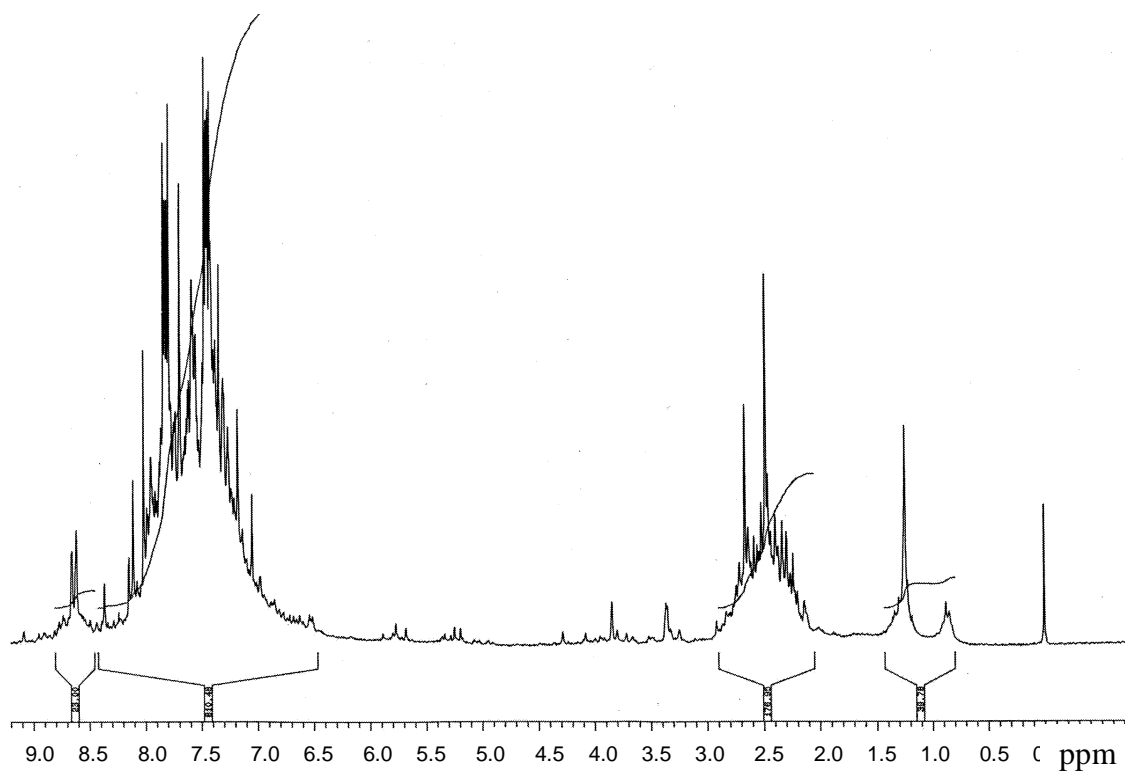
## 8.2. $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Ähnlich der IR-Spektroskopie dient die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in dieser Arbeit dazu, Anhaltspunkte zur Struktur der in den Pyrolyseölen enthaltenen Inhaltstoffe zu erhalten. **Abb. 23** zeigt exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Probe IX (Leichtöl, kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase). Die Signale im Bereich oberhalb 7 ppm werden durch aromatisch gebundene Protonen hervorgerufen. Die Signale zwischen 2 und 3 ppm stammen von Methyl- bzw. Methylengruppen, die direkt an ein aromatisches System gebunden sind, während die Signale oberhalb von 1 ppm von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen herrühren, die nicht direkt an ein aromatisches System geknüpft sind. Das Dublett von Dubletts schließlich bei 5.5 ppm läßt auf die Anwesenheit von Styrol in der Probe schließen.

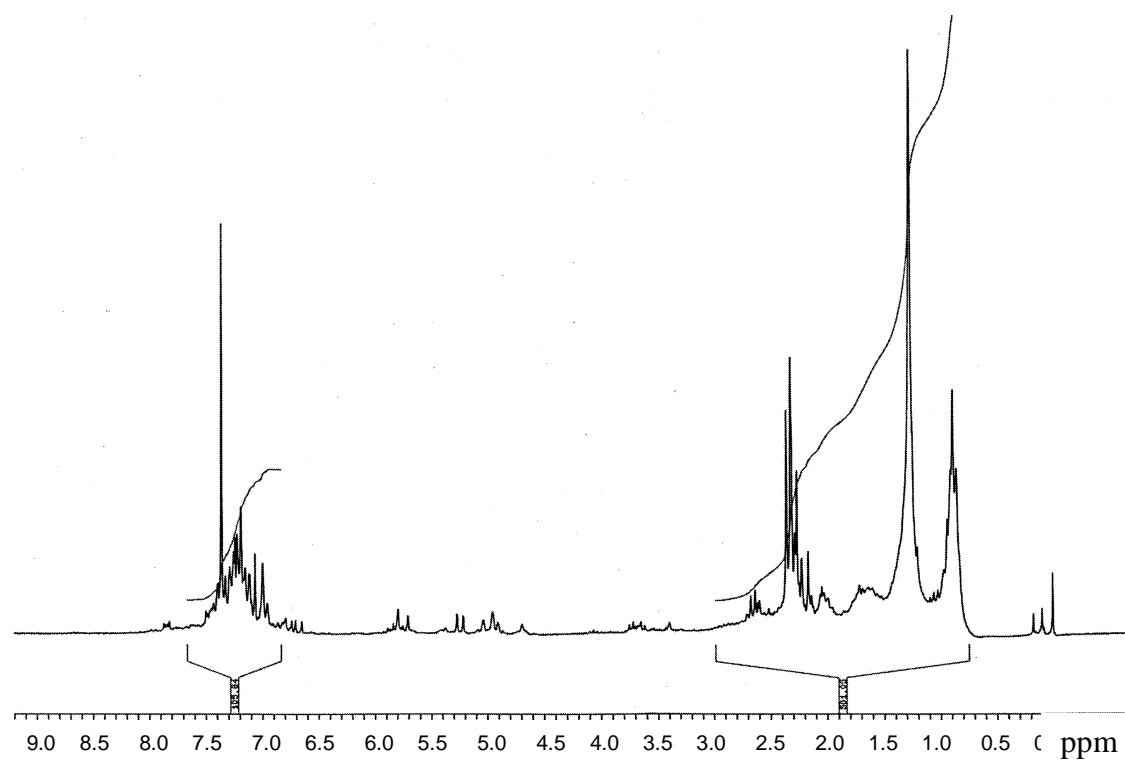
Der Unterschied zwischen Leichtöl (**Abb. 23**) und Schweröl (**Abb. 24**) besteht darin, daß der Gehalt an Methyl-, und Methylenprotonen im Schweröl geringer ist als im Leichtöl, was auf einen größeren Aromatisierungsgrad des Schweröles schließen läßt. Der Vergleich Probe XIII aus dem laufenden Betrieb (**Abb. 25**) schließlich zeigt, daß der Anteil an Methyl- und Methylengruppen, die nicht direkt an einen Benzolring gebunden sind, deutlich höher ist als in den Proben aus dem Versuchsbetrieb bzw. der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs. Dies stützt die Beobachtung, die bereits anhand der IR-Spekten gemacht wurden.



**Abb. 23:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, Leichtöl, kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase (Probe IX)



**Abb. 24:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, Schweröl, Versuchsbetrieb, frühe Phase (Probe VI)



**Abb. 25:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, Leichtöl, laufender Betrieb (Probe XIII)

### 8.3. Elementaranalysen

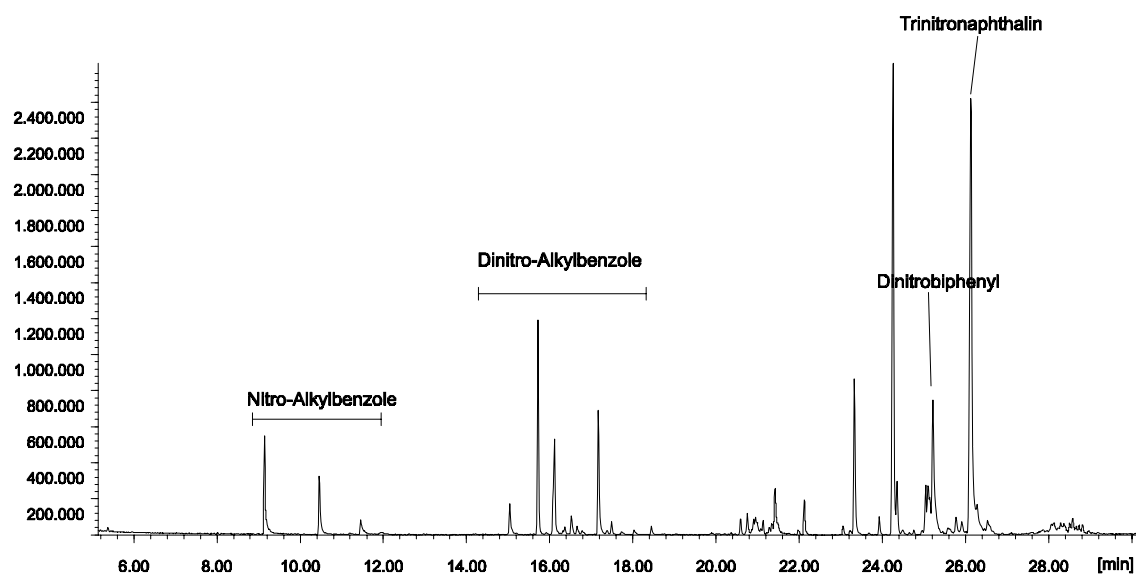
Die Elementaranalysen sollen neben dem CH-Anteil Aufschluß über den Gehalt der Pyrolyseöle an Elementen wie Stickstoff und Schwefel geben (**Tab. 24**). Da die Proben flüchtige Bestandteile enthalten, kommt es zu Problemen bei der Einwaage im mg-Maßstab. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Proben unter Heliumatmosphäre in verschlossenen Vials einzuwiegen.

**Tab. 24: Elementaranalysen von Leichtölen und Schwerölen**

	Schweröl, Versuchsbetrieb		Leichtöl, Versuchsbetrieb		Leichtöl, Erprobungsphase kommerzieller Betrieb		Leichtöl, lau- fender Betrieb
	Probe 14	Probe VI	Probe 13	Probe V	Probe VIII	Probe IX	Probe XIV
<b>C</b>	90,2	90,4	88,3	88,0	85,4	82,4	85,1
<b>H</b>	6,0	5,9	7,2	6,9	6,3	6,7	10,8
<b>N</b>	0,8	0,8	1,2	0,7	0,9	1,0	0,8
<b>S</b>	0,8	0,8	0,6	0,6	0,3	0,3	0,2
<b>C/H</b>	1,3	1,3	1,0	1,1	1,1	1,0	0,7

Man erhält nahezu identische Ergebnisse für Proben aus der gleichen Betriebsphase. Der Unterschied zwischen Leicht- und Schwerölen aus dem Versuchsbetrieb besteht in dem etwas höheren C/H-Verhältnis in den Schwerölen, was auf einen größeren Kondensationsgrad der enthaltenen Verbindungen schließen läßt. Überraschend ist das niedrige C/H-Verhältnis der Probe aus dem laufenden Betrieb. Der Aromatisierungsgrad ist demnach deutlich niedriger als in den Proben aus dem Versuchsbetrieb und der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs. Dies stützt die Beobachtungen, die bereits in den IR- und NMR-Spektren dieser Proben gemacht worden waren. Auf die möglichen Ursachen dieses Ergebnisses wird im weiteren Verlauf noch eingegangen.

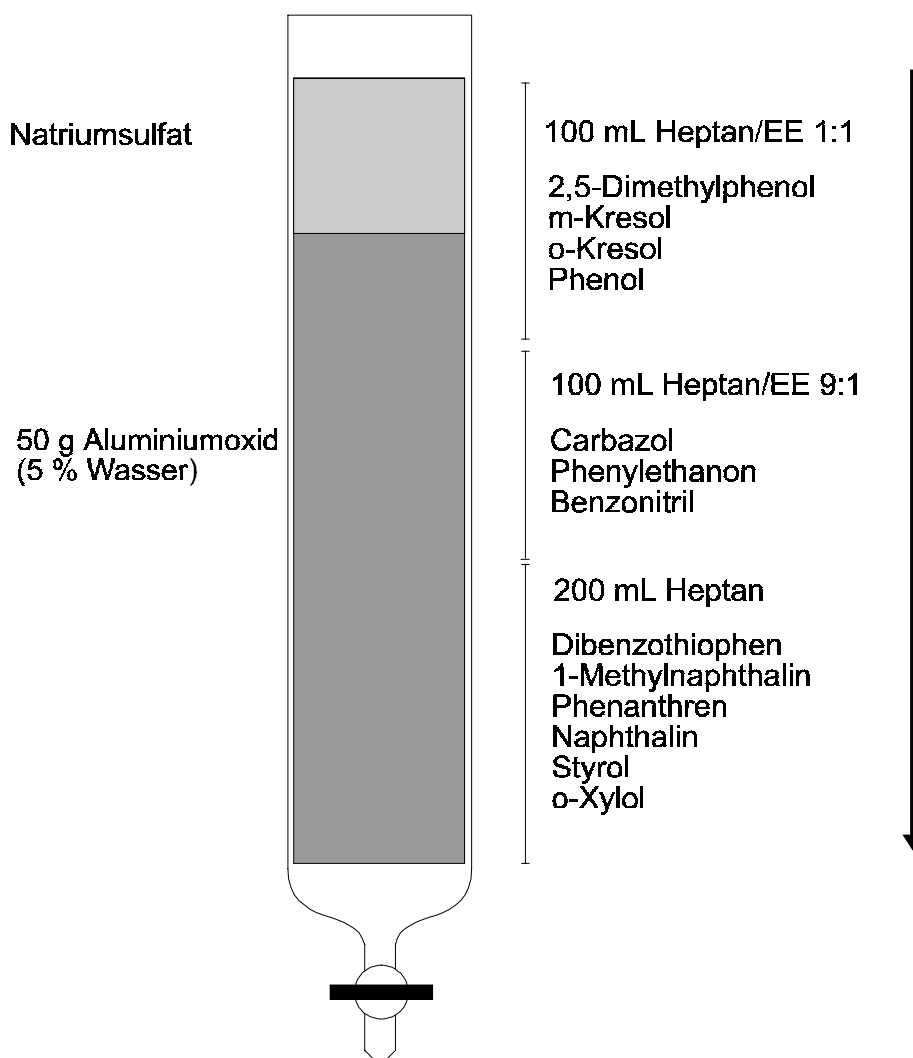
Wegen erhöhten Blindwerten bei der Schwefelbestimmung mittels Elementaranalyse wird der Schwefelgehalt der Proben mit ICP-OES nach Mikrowellenaufschluß bestimmt. Beim Aufschluß der Schwerölproben kann es beim anschließenden Auflösen in verdünnter  $\text{HNO}_3$  zum Auftreten eines gelben Niederschlages mit intensivem Marzipangeruch kommen, so daß bei diesen Proben eventuell mit Minderbefunden zu rechnen ist. Dieser Niederschlag besteht vermutlich aus nitroaromatischen Verbindungen. So wird nach Auflösen des Niederschlages in Dichlormethan und Messen mit GC/MS im Fullscanmode folgender TIC erhalten (**Abb. 26**).



**Abb. 26: Identifizierte Nitro-Aromaten im Niederschlag nach Mikrowellenaufschluss von Pyrolyseölen**

#### 8.4. Bestimmung wichtiger Stoffklassen in Pyrolyseölen

Zu Beginn der Untersuchung der Pyrolyseöle wird eine Screeninganalyse der Probe IX (Leichtöl, kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase) durchgeführt, um einen Eindruck über die in der Probenmatrix vorhandenen Stoffgruppen zu erhalten. Die Probe wird auf Aluminiumoxid aufgetragen und mit Lösemittelgemischen steigender Polarität eluiert (**Abb. 27**). Jede Fraktion wird mit GC/MS im Fullscanmode gemessen. Während in der unpolaren Fraktion vor allem PAH auftreten, werden in dem mittelpolaren Gemisch N-Heterocyclen und in dem polaren Elutionsmittel Phenole und Kresole gefunden (**s. a. Abb. 28 bis 30**).



**Abb. 27:** Fraktionierende Elution zur Identifizierung von Stoffklassen in Pyrolyseölen

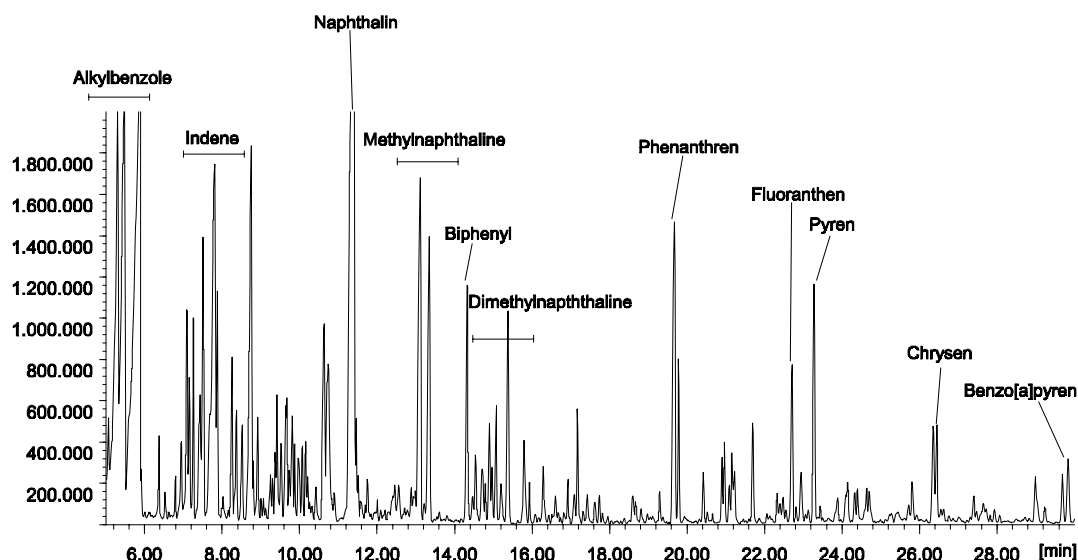


Abb. 28: GC/MS Screening der Probe IX (Heptanfraktion)

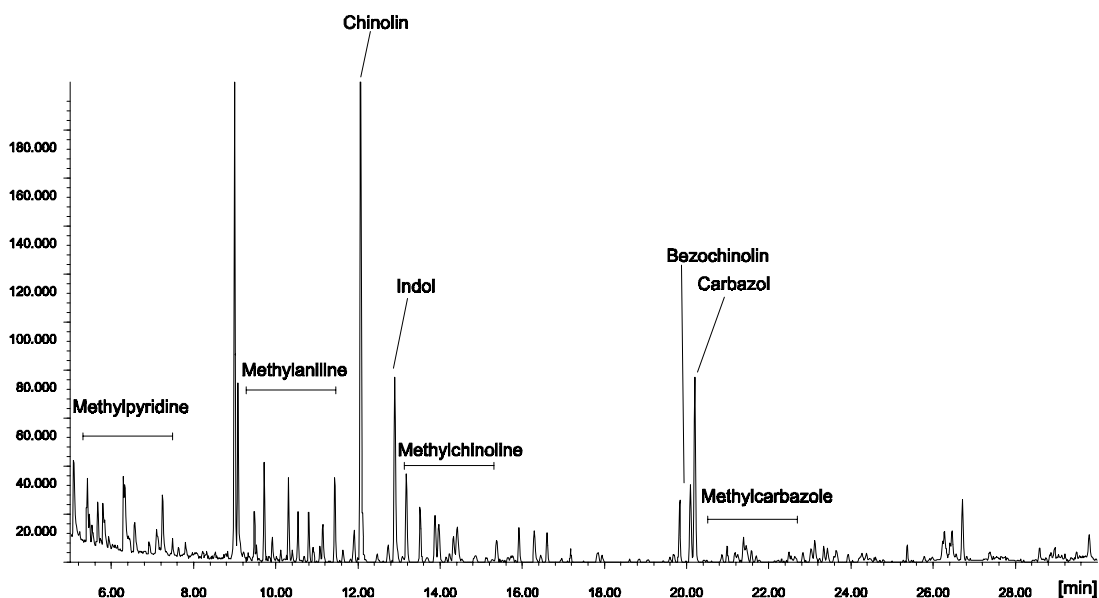


Abb. 29: GC/MS-Screening der Probe IX (Heptan/EE 9:1)

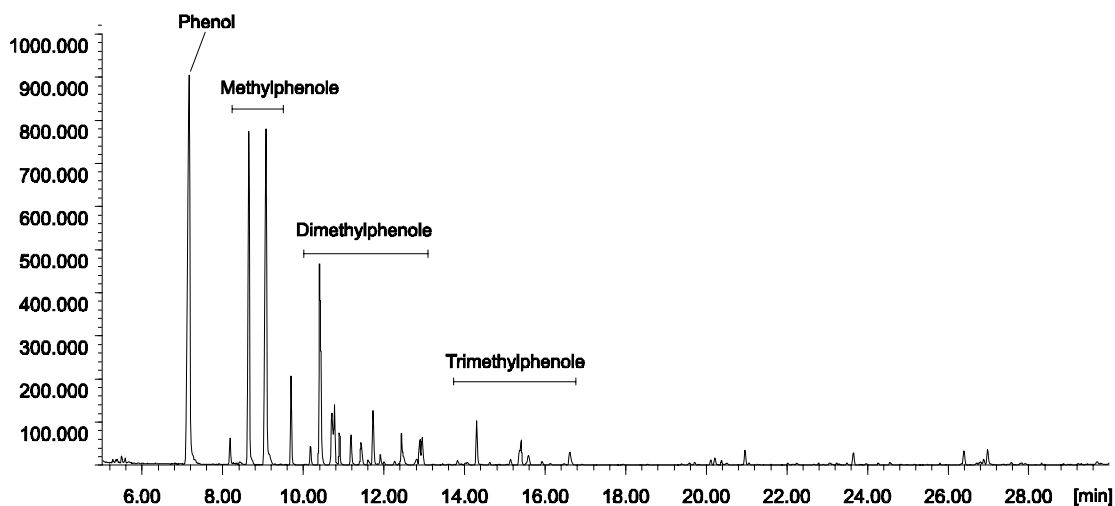


Abb. 30: GC/MS-Screening der Probe IX (Heptan/EE 1:1)



Da aus den bisherigen Untersuchungen hervorgeht, daß die Pyrolyseöle leichtflüchtige Komponenten enthalten, wird zusätzlich ein Screening zur Bestimmung volatiler Substanzen mittels Headspace-GC/MS mit Hilfe des Ion Trap Detektors durchgeführt. Dabei werden vorwiegend Alkylbenzole und zweikernige PAH detektiert. **Tab. 25** gibt die wichtigsten mit Hilfe der Spektrenbibliothek identifizierten Substanzen wieder.

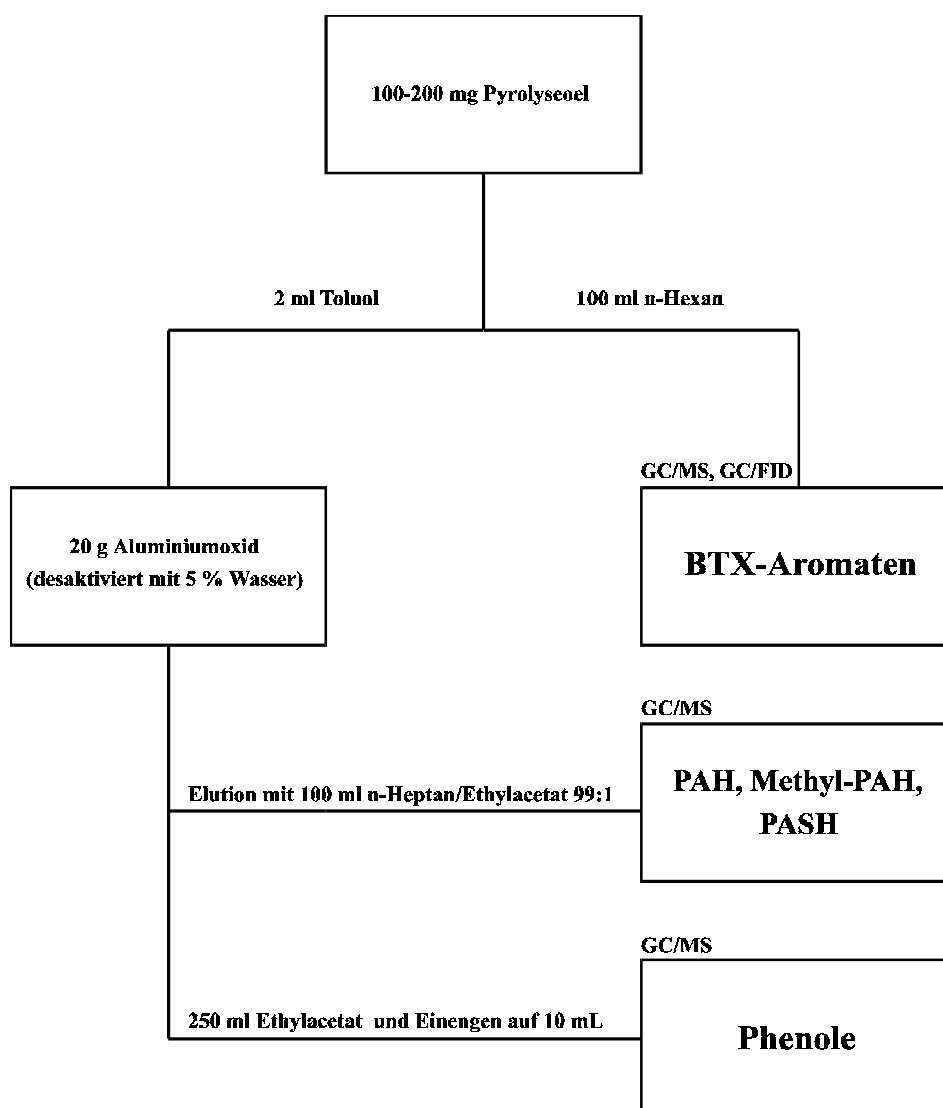
**Tab. 25: Headspace-GC/MS-Screening für leichtflüchtige Verbindungen**

Verbindung
Benzol
Toluol
Ethylbenzol
Xylol
Styrol
2-Propenylbenzol
1,2,3-Trimethylbenzol
1-Propenylbenzol
1-Ethenyl-2-Methylbenzol
Inden
1-Methylinden
Naphthalin
2-Methylnaphthalin

Aus den identifizierten Stoffklassen wie den Alkylbenzolen, PAH, heterocyclischen PAH und Phenolen werden einzelne Vertreter wie BTX-Aromaten, die 16 EPA-PAH, Methyl-PAH sowie bestimmte PASH und Phenole als Leitverbindungen ausgewählt und quantifiziert, da BTX-Aromaten, Phenole sowie einige PAH wie Naphthalin, Phenanthren, Anthracen oder Pyren von wirtschaftlicher Bedeutung sind. Es ist von besonderem Interesse, inwiefern diese Verbindungen in relevanten Konzentrationen in dem untersuchten Material vorliegen. Die Konzentrationen der BTX-Aromaten sind so hoch, daß eine direkte Quantifizierung mittels Headspace-GC/MS nicht möglich ist, da es zu einer Überlastung des Detektors sowie der GC-Kapillaren kommt. Aus diesem Grund werden diese Verbindungen nach Auflösen und Verdünnen mit n-Hexan aus der Lösung bestimmt.

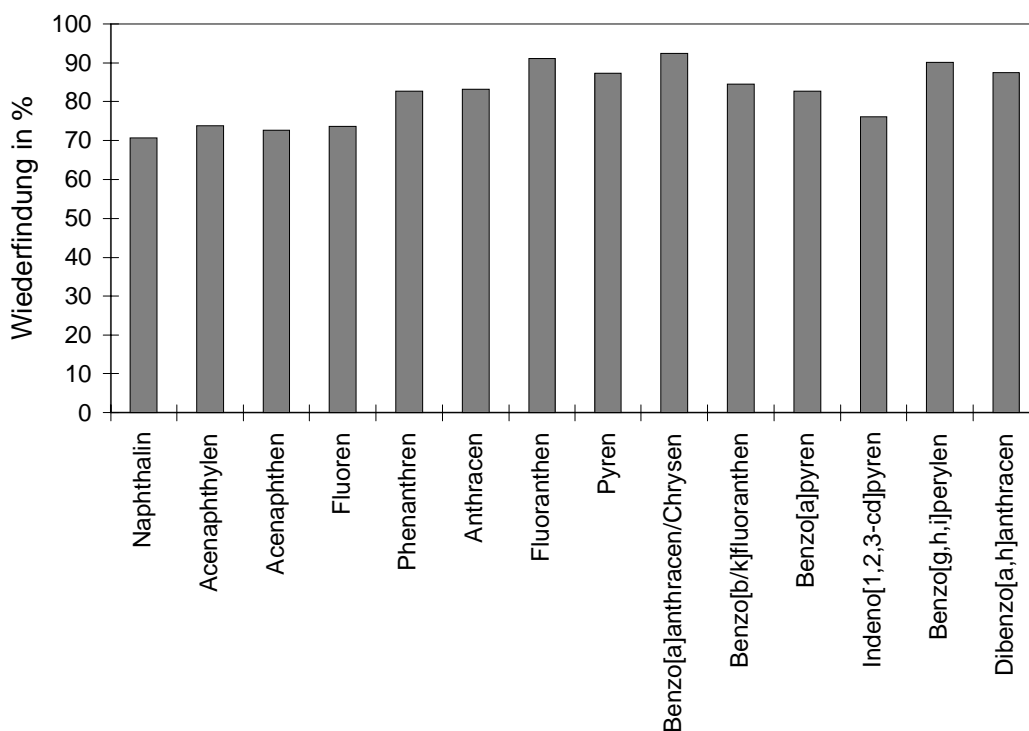
### 8.5. Aufarbeitungsschema und Wiederfindungsraten

Pyrolyseöle enthalten ähnlich wie Teeröle Substanzklassen wie BTX-Aromaten, PAH, Heteroarene und Phenole. Das Substanzspektrum umfaßt damit unpolare, mittelpolare sowie polare Substanzen. Das Aufarbeitungsschema (**Abb. 31**) orientiert sich an in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Analytik von Teer- und Pyrolyseölen [64, 69] und ist speziell auf den Ersatz halogener bzw. toxischer Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Benzol optimiert. In dem ausgearbeiteten Aufarbeitungsschema werden zunächst die unpolaren Verbindungen wie Alkylbenzole, PAH und PASH mit dem Gemisch n-Heptan/Ethylacetat (99:1) eluiert. Anschließend erfolgt die Elution der mittelpolaren und polaren Stoffgruppen wie z. B. der Phenole mit reinem Ethylacetat.



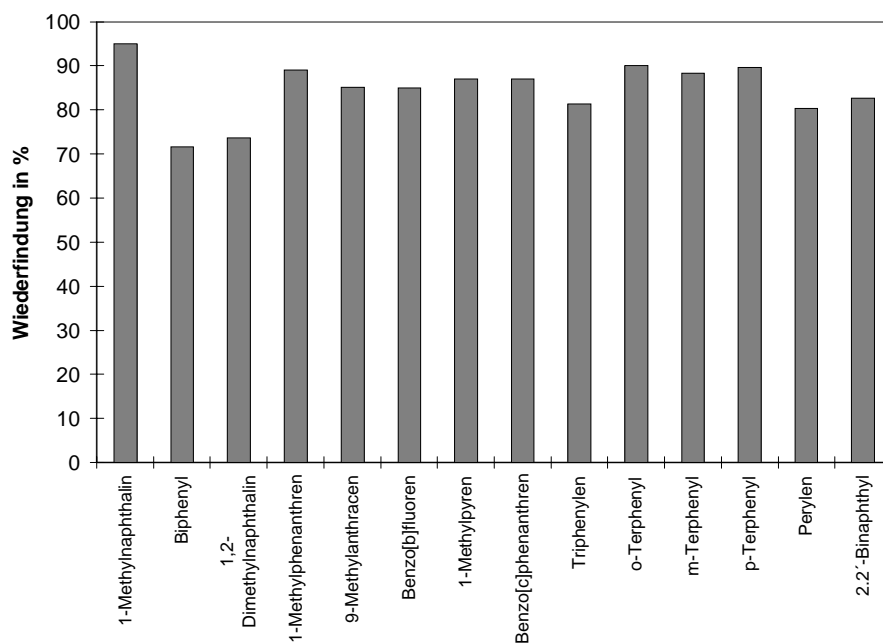
**Abb. 31: Aufarbeitungsschema zur Bestimmung von BTX-Aromaten, PAH, PASH und Phenolen in Pyrolyseölen**

Die Wiederfindungsraten der untersuchten Verbindungen werden dadurch bestimmt, daß eine definierte Menge eines Mischstandards dem gesamten Aufarbeitungsgang unterzogen wird, und die bei der Messung erhaltenen Peakflächenwerte der Signale mit den Sollwerten verglichen werden. In **Abb. 32** sind die Wiederfindungsraten der 16 EPA-PAH bei der Aufarbeitung der Pyrolyseöle wiedergegeben. Die Wiederfindungsraten liegen mit Ausnahme der leichtflüchtigen Verbindungen wie Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphthen oberhalb von 80 %.

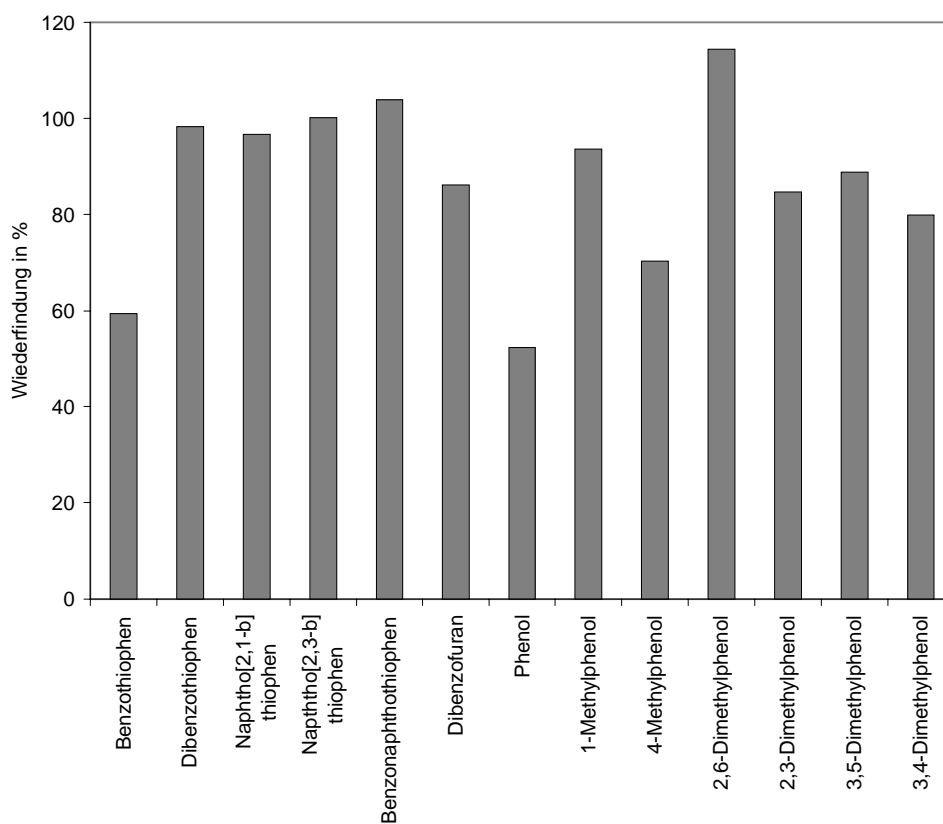


**Abb. 32:** Wiederfindungsraten der 16 EPA-PAH bei der Aufarbeitung der Pyrolyseöle

Ähnliche Wiederfindungsraten werden auch für die weiteren untersuchten PAH, PASH und Phenole gefunden, siehe **Abb. 33 und 34**. Die etwas niedrigeren Werte für Benzothiophen sowie für Phenol liegen wiederum vermutlich an der vergleichsweise hohen Flüchtigkeit dieser Verbindungen.



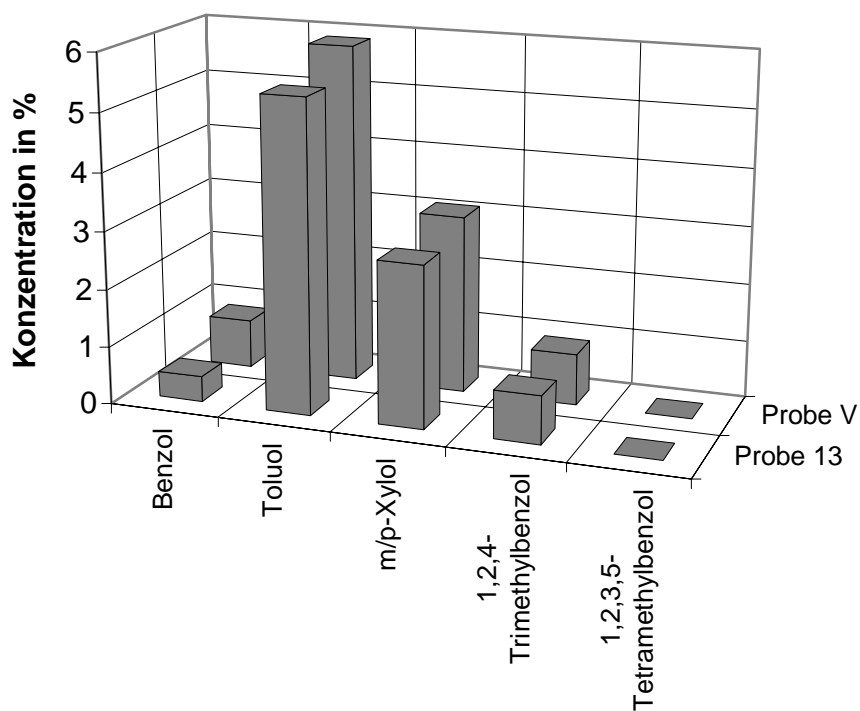
**Abb. 33: Wiederfindungsraten weiterer PAH bei der Aufarbeitung der Pyrolyseöle**



**Abb. 34: Wiederfindungsraten von PASH und Phenolen bei der Aufarbeitung der Pyrolyseöle**

### 8.6. BTX-Aromaten in Leichtölen

Die Proben V und 13 (**Abb. 35**) stammen aus einer früheren Phase des Versuchsbetriebs der Anlage. Die wichtigsten Komponenten sind Toluol mit 6 % sowie Xylole (3 %). Benzol kommt in nur geringem Anteil in den Proben vor, was zusätzlich auf die Lagerung der Proben zurückzuführen sein könnte. So wurden die Pyrolyseöle über Jahre in nicht luftdichten Kanistern aufbewahrt, was zum Entweichen von ehemals enthaltenem Benzol geführt haben kann. Die Proben zeigen in ihren Substanzmustern eine sehr große Übereinstimmung, so daß von konstanten Bedingungen innerhalb der Anlage in Bezug auf Inputmaterial, Pyrolysetemperatur und Verweildauer zum Zeitpunkt der Probenahme ausgegangen werden kann.



**Abb. 35: BTX-Aromaten in Leichtölen (Versuchsbetrieb, frühe Phase)**

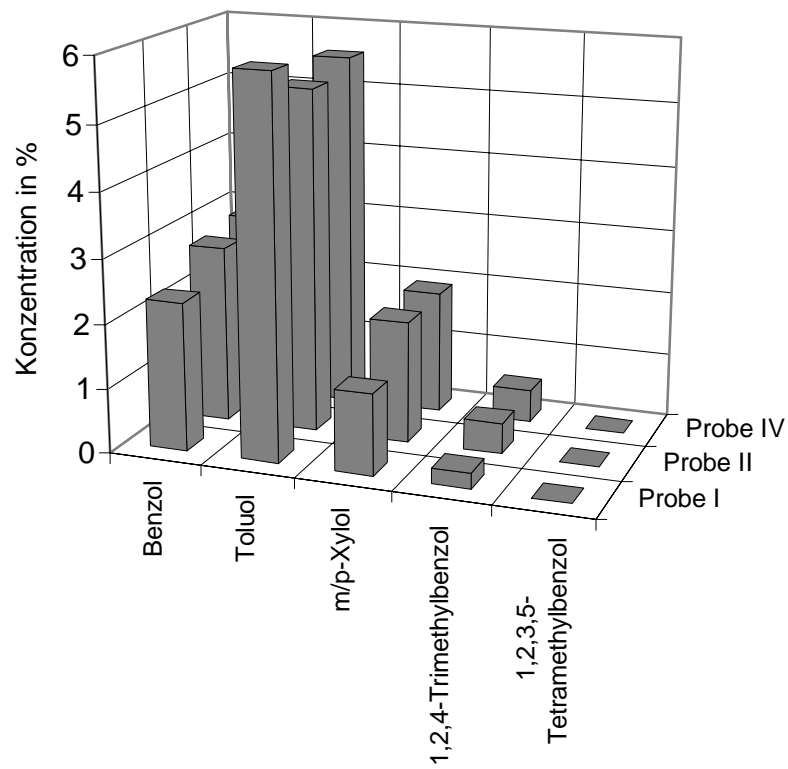


Abb. 36: BTX-Aromaten in Leichtölen (Versuchsbetrieb, späte Phase)

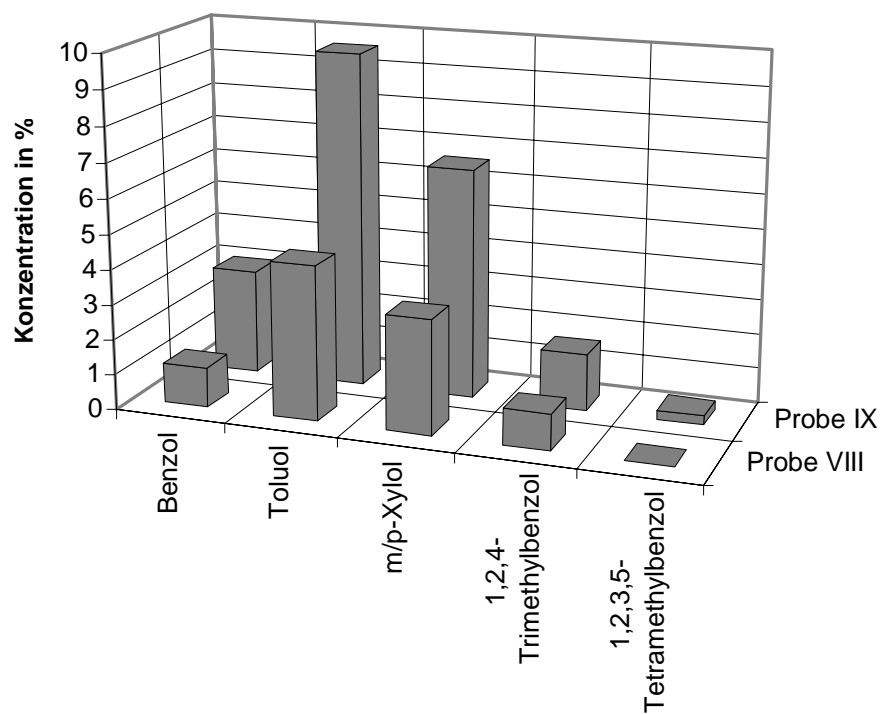
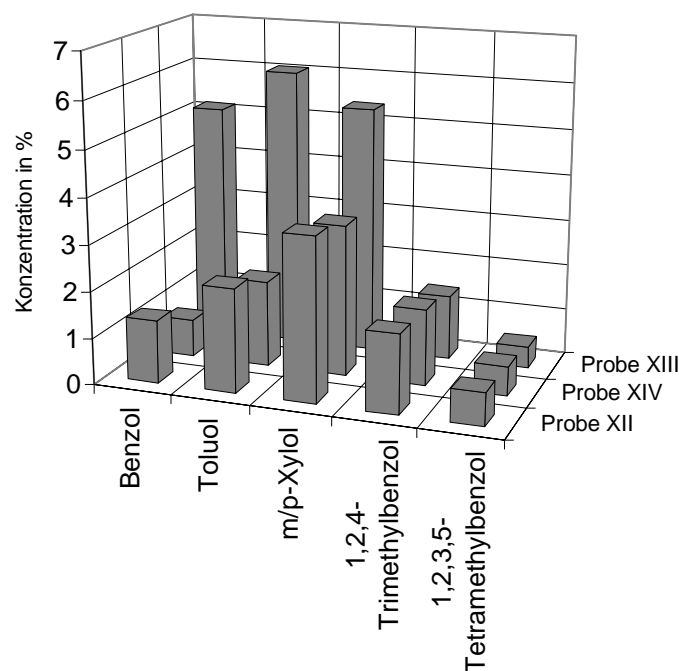
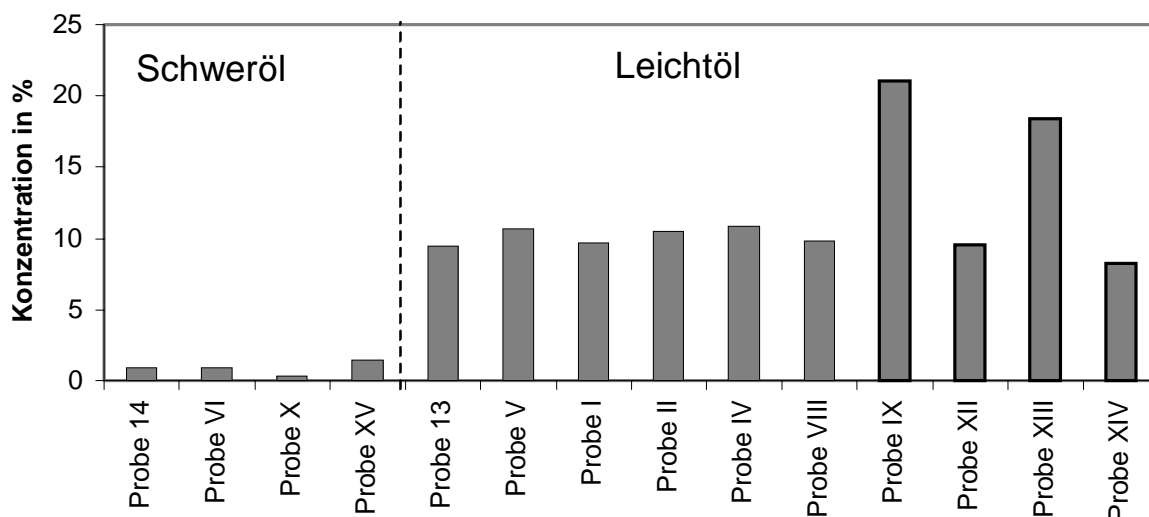


Abb. 37: BTX-Aromaten in Leichtölen (kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase)



**Abb. 38: BTX-Aromaten in Leichtölen (laufender Betrieb)**

Die Leichtölproben I, II, und IV (**Abb. 36**) stammen aus der letzten Phase des Versuchsbetriebs. Wie in den Leichtölproben V und 13 findet man eine sehr gute Übereinstimmung der Proben untereinander sowohl in Bezug auf das Substanzmuster wie auch auf die absoluten Konzentrationen. Die dominierenden leichtflüchtigen Verbindungen sind Benzol, Toluol und Xylole, wobei wiederum Toluol die Hauptkomponente darstellt. Anders als in den Proben V und 13 ist der Benzolgehalt ähnlich dem Gehalt an Xylolen. Die Leichtölproben IX und VIII aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs (**Abb. 37**) zeigen zwar in Bezug auf das Substanzmuster das gewohnte Bild mit Toluol als dominierender Komponente. Allerdings unterscheiden sich die Proben in Bezug auf die Absolutkonzentration der Inhaltstoffe erheblich. Die Leichtölproben XII, XIII und XIV aus dem laufenden Betrieb (**Abb. 38**) zeigen ein etwas abweichendes Bild. So sind Benzol, Toluol und die Xylole zwar weiterhin die dominierenden Verbindungen, jedoch übersteigt der Xylolanteil zum ersten Mal den Toluolanteil geringfügig. Ein Vergleich der Summenwerte der BTX-Aromaten in Pyrolyseleichtölen zeigt, daß der BTX-Gehalt mit wenigen Ausnahmen bei ca. 10 % liegt (**Abb. 39**). Die Abweichungen könnten zum einen auf betriebstechnische Schwankungen innerhalb der Anlage, zum anderen auch auf die Vereinigung des anfallenden BTX-Öls mit dem Leichtöl zurückzuführen sein.



**Abb. 39: Summe der BTX-Aromaten und weiterer Alkylbenzole in Leicht- und Schwerölen**

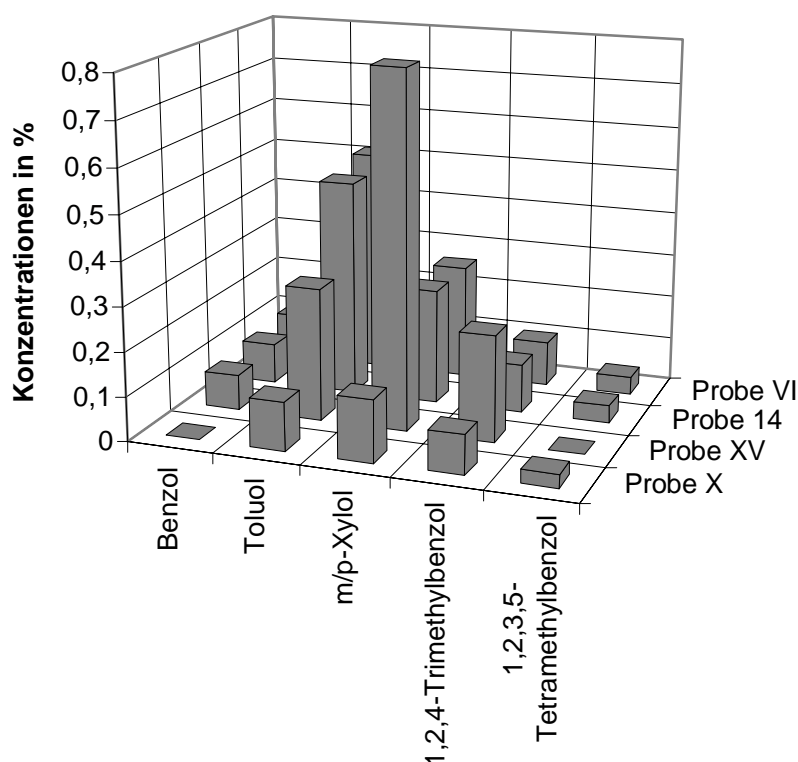
Das Vorkommen von BTX-Aromaten in Pyrolyseölen in dieser Größenordnung ist nicht ungewöhnlich. So fanden Williams et al. bis zu 1,5 % Benzol, 3,5 % Toluol und 2 % Xylenen in Ölen aus der Altreifenpyrolyse [64]. Benallal et al. berichten sogar über Gehalte von 2,3 % Benzol, 15 % Toluol und 18 % Xylenen in Pyrolyseölen aus der Altreifenpyrolyse [65].

Bei der Pyrolyse von Fusen (Abfallstoff aus der Ölschieferverwertung) betrug der Anteil von Benzol an den Produktölen bis zu 5 % und von Toluol immerhin noch bis zu 3 % [46]. Zu vergleichbaren Ergebnissen kam Koch bei der Pyrolyse von estnischem Ölschiefer [45].



### 8.7. BTX-Aromaten in Schwerölen

Die BTX-Gehalte in den Schwerölproben (**Abb. 40**) liegen im Bereich von ca. 1 % und sind damit deutlich niedriger als in den Leichtölen. Die Ursache dafür besteht darin, daß in dem Schweröl vorwiegend schwerflüchtige Verbindungen bei ca. 85 °C auskondensieren, während es sich bei den BTX-Aromaten um volatile Verbindungen handelt, die sich somit bevorzugt im Leichtöl bzw. BTX-Öl anreichern. Der Toluolgehalt der Schwerölproben beträgt nur ein Zehntel der Konzentration in den Leichtölproben. Gleiches gilt für die anderen untersuchten Substanzen wie Benzol und die Xylole. Das Substanzmuster in den Proben 14 und VI (frühe Phase des Versuchsbetriebs) entspricht dem der Leichtölproben aus dem Versuchsbetrieb bzw. der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs (**Abb. 35 bis 37**), während die Proben X (kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase) und XV (laufender Betrieb) mit den Leichtölproben XII bis XIV aus dem laufenden Betrieb zu vergleichen sind (**Abb. 38**).



**Abb. 40: BTX-Aromaten in Schwerölen**

### 8.8. EPA-PAH in Leichtölen

Die Proben aus dem Versuchsbetrieb (Proben V,13, I, II und IV) sowie aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs (Proben VIII und IX) zeigen eine weitgehende Übereinstimmung in Bezug auf das Substanzmuster und die Absolutkonzentrationen (Abb. 41-43). Die mit Abstand dominierende Substanz in den Leichtölen ist Naphthalin. Die Konzentrationen schwanken zwischen 8 und 12 %, wobei insgesamt eine Zunahme vom Versuchsbetrieb zur Anfangsphase des kommerziellen Betriebs zu verzeichnen ist. Weitere Verbindungen, die in nennenswerten Konzentrationen auftreten sind Acenaphthylen, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren. Innerhalb des Substanzmusters bilden sich einige Maxima heraus. So ist Phenanthren der Hauptvertreter der Dreiringaromaten, Pyren für die Vierringsysteme und Benzo[a]pyren im Fall der Fünfringverbindungen, da diese Verbindungen eine höhere thermische Stabilität besitzen.

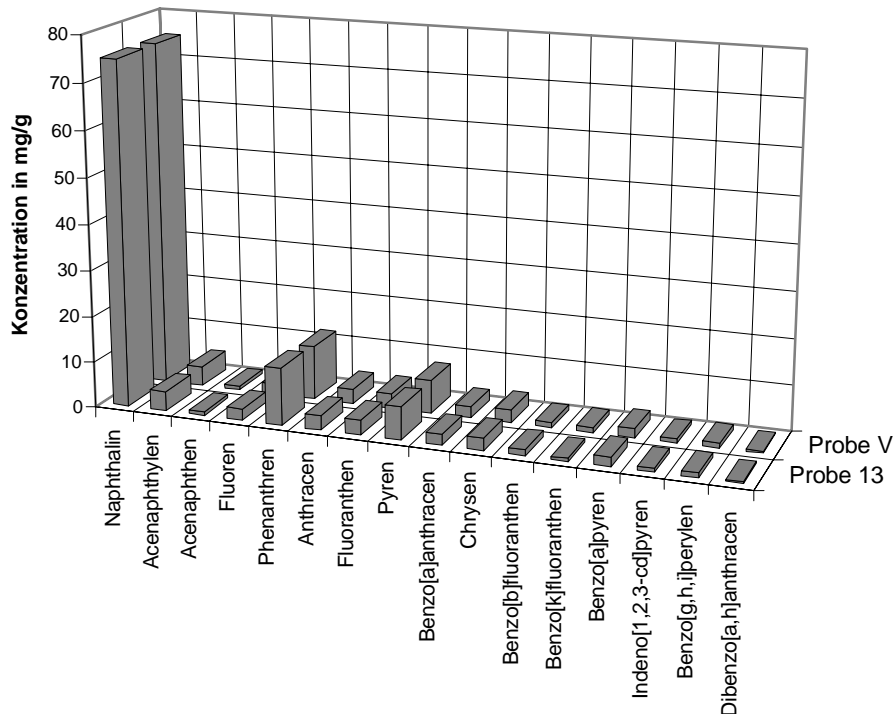
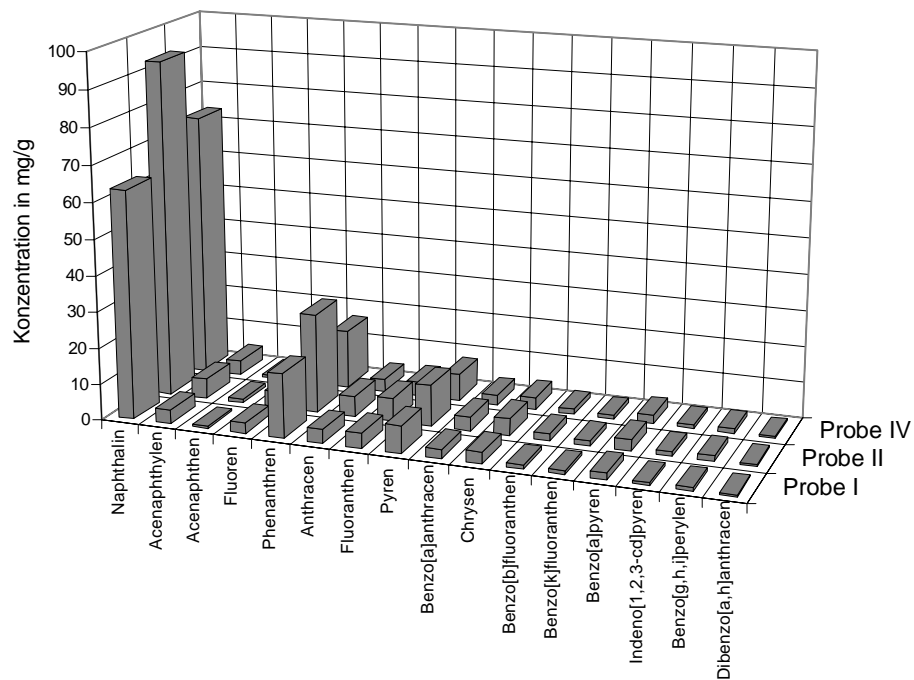
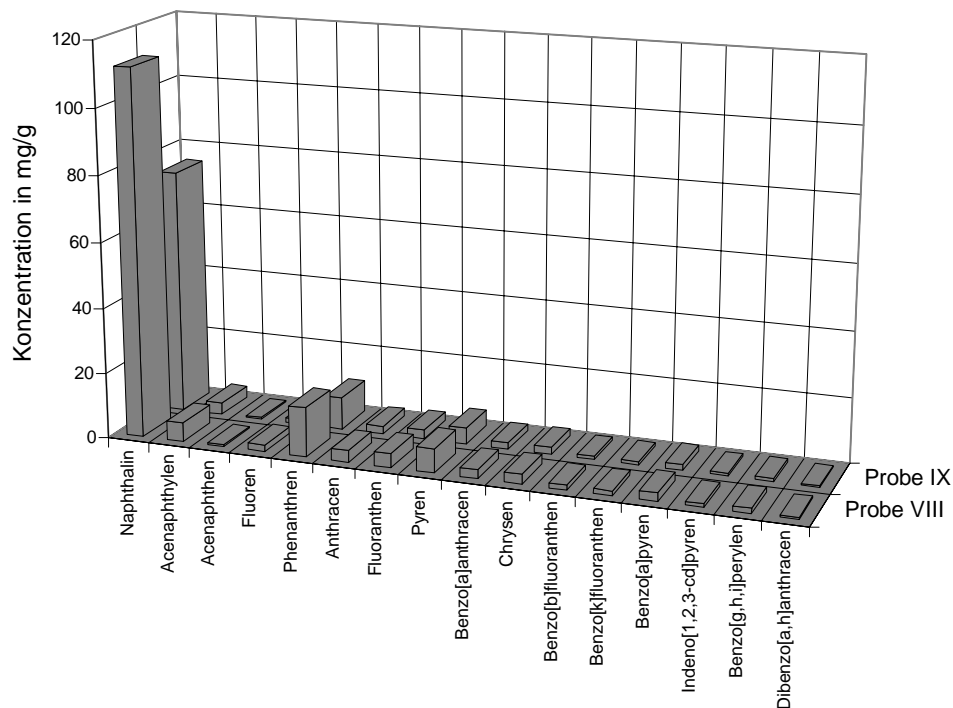


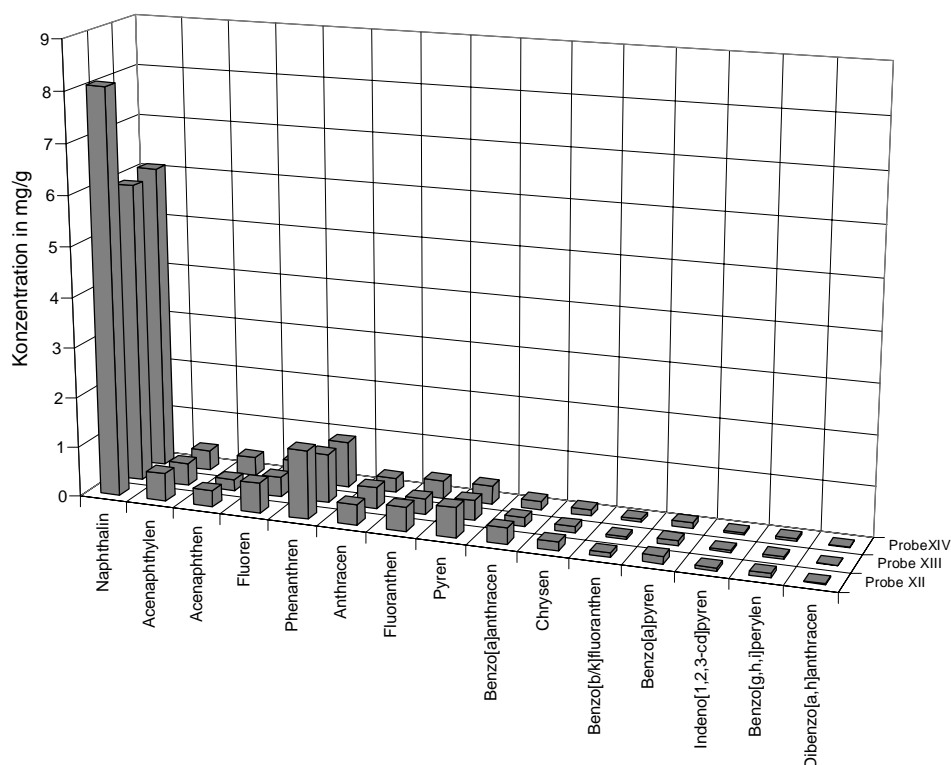
Abb. 41: EPA-PAH in Leichtöl, Versuchsbetrieb, frühe Phase



**Abb. 42: EPA-PAH in Leichtöl, Versuchsbetrieb, letzte Phase**

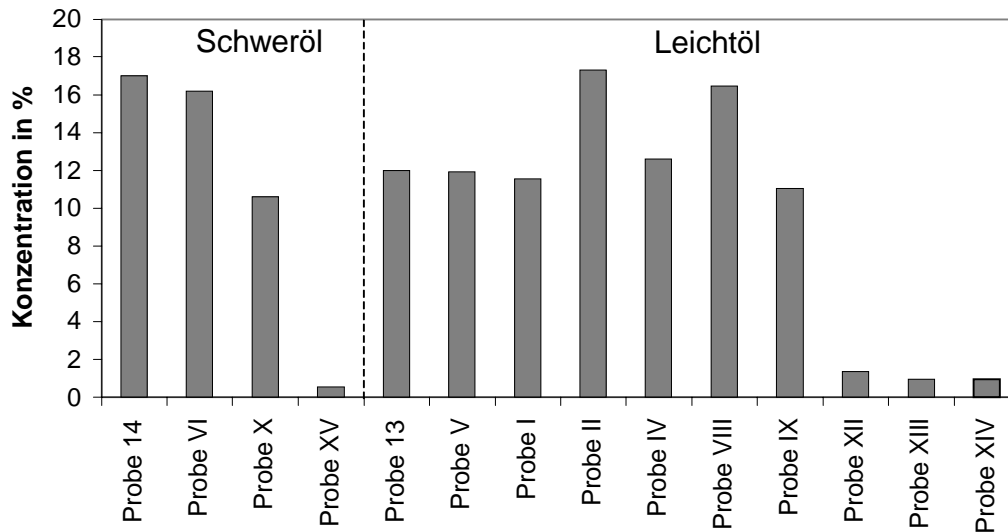


**Abb. 43: EPA-PAH in Leichtöl, kommerzieller Betrieb, Anfangsphase**



**Abb. 44: EPA-PAH in Leichtöl, laufender Betrieb**

Die Proben XII, XIII und XIV aus dem laufenden Betrieb (**Abb. 44**) zeigen in Bezug auf das Substanzmuster der EPA-PAH das gleiche Bild wie die Proben aus den vorhergehenden Betriebsphasen, die Absolutkonzentrationen liegen allerdings um den Faktor 10 niedriger. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der IR- und NMR-spektroskopischen Messungen sowie den Elementaranalysen. Diese zeigen, daß der Grad der Aromatizität der Proben aus dem laufenden Betrieb im Vergleich zu den Proben aus dem Versuchsbetrieb und der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs deutlich niedriger ist. Das zeigt auch der Überblick in **Abb. 45**, daß die Summe der EPA-PAH-Konzentrationen in den Leichtölproben sowohl aus dem Versuchsbetrieb als auch der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs in einem ähnlichen Bereich liegen. Die Werte bewegen sich im Bereich zwischen 12 und 18 %, wogegen ihr Anteil in den Proben aus dem laufenden Betrieb nur noch ca. 1 % beträgt. Naphthalin stellt mit ca. 90 % die Hauptkomponente dar. Der Gehalt an höherkondensierten Verbindungen nimmt mit steigender Molmasse ab, und die Konzentrationen spielen im Verhältnis zu den niedermolekularen Verbindungen eine untergeordnete Rolle.

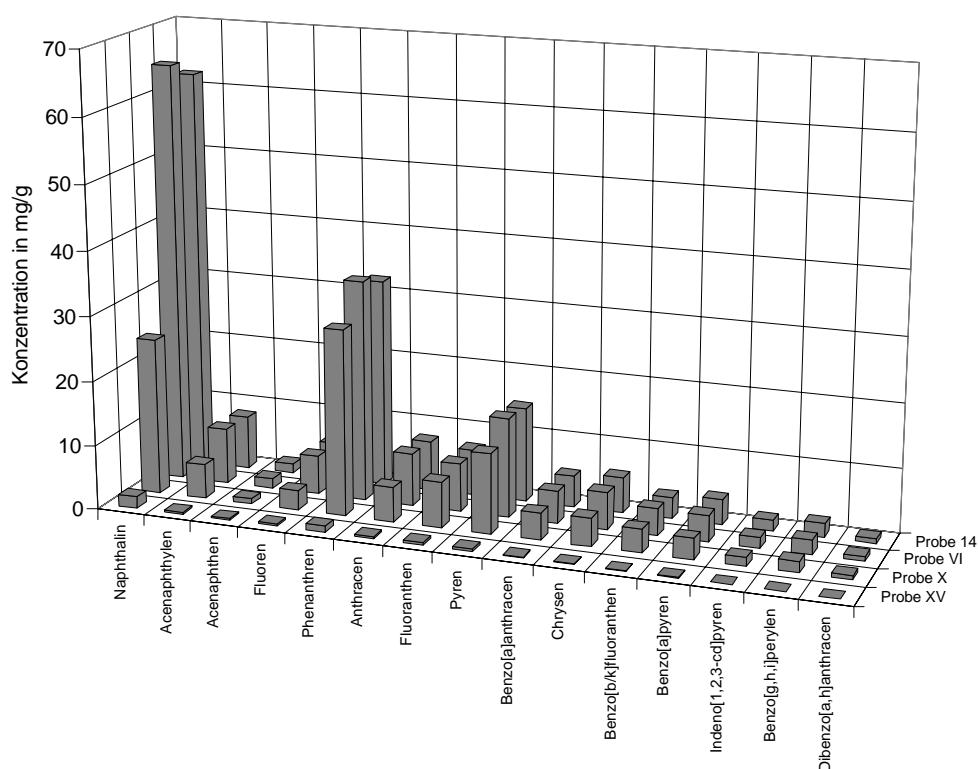


**Abb. 45: Anteil der Summe der EPA-PAH in Leicht- und Schwerölen**

Das Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Pyrolyseölen wird in der Literatur mehrfach genannt. Das Substanzmuster der auftretenden Verbindungen ist in der Regel vergleichbar. So dominieren Naphthalin und Methylnaphthaline sowie Phenanthren, Anthracen, Fluoren und deren Methylderivate. Es treten jedoch große Unterschiede in Bezug auf die Absolutkonzentrationen auf, was an den unterschiedlichen Pyrolysebedingungen wie Inputmaterial, Temperatur und Verweildauer liegt (s. a. **Abschnitt 8.17**).

### 8.9. EPA-PAH in Schwerölen

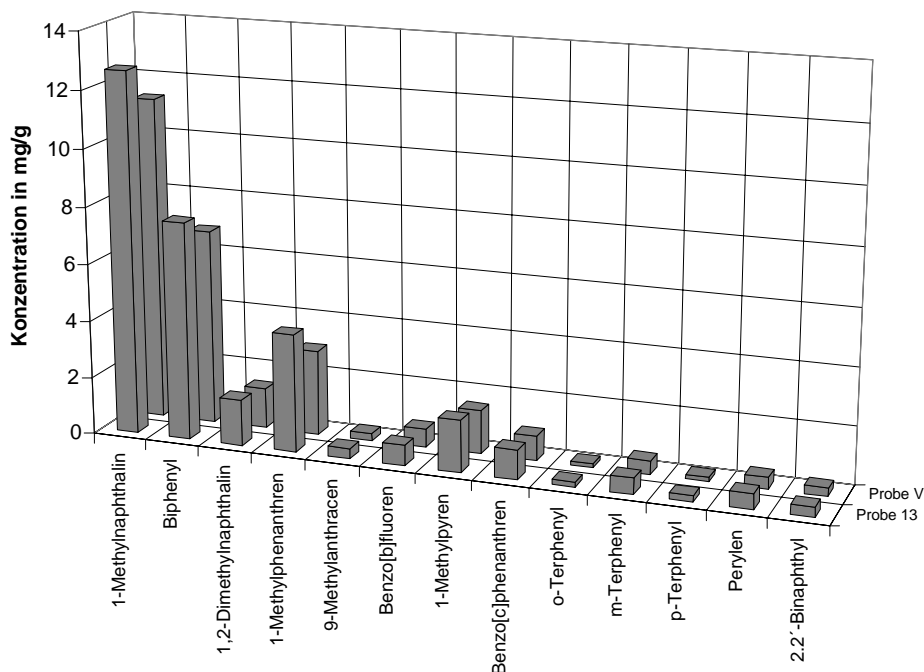
Die Schwerölproben VI und 14 stammen wie die Leichtölproben V und 13 aus einer früheren Phase des Versuchsbetriebs, während Probe X aus der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs stammt. Das Substanzmuster der EPA-PAH in den Schwerölproben stimmt weitgehend mit dem der Leichtölproben überein, und auch die Absolutkonzentrationen liegen im selben Bereich (**Abb. 46**). Auch hier sind Naphthalin, Phenanthren und Pyren die dominierenden Verbindungen. Allerdings liegt der Phenanthren- und Pyrenanteil aufgrund der höheren Kondensationstemperatur des Schweröles über dem Anteil in den Leichtölproben. Der größere Anteil an höhersiedenden Verbindungen spiegelt sich auch in dem höheren C/H-Verhältnis der Schweröle im Vergleich mit den Leichtölen wider (siehe Elementaranalysen in **Abschnitt 7.5**). Die Konzentrationen der EPA-PAH in Probe X (kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase) liegen etwas niedriger als in den Proben 14 und VI (Versuchsbetrieb, frühere Phase), was an dem erhöhten Staubanteil in dieser Probe liegt, siehe auch **Abschnitt 7.2**. Die deutlich niedrigeren Konzentrationen in Probe XV aus dem laufenden Betrieb bestätigen den Trend der geringeren Aromatizität, der sich bereits in den Leichtölproben XII, XIII und XIV abgezeichnet hat (s. a. **Abb. 45**).



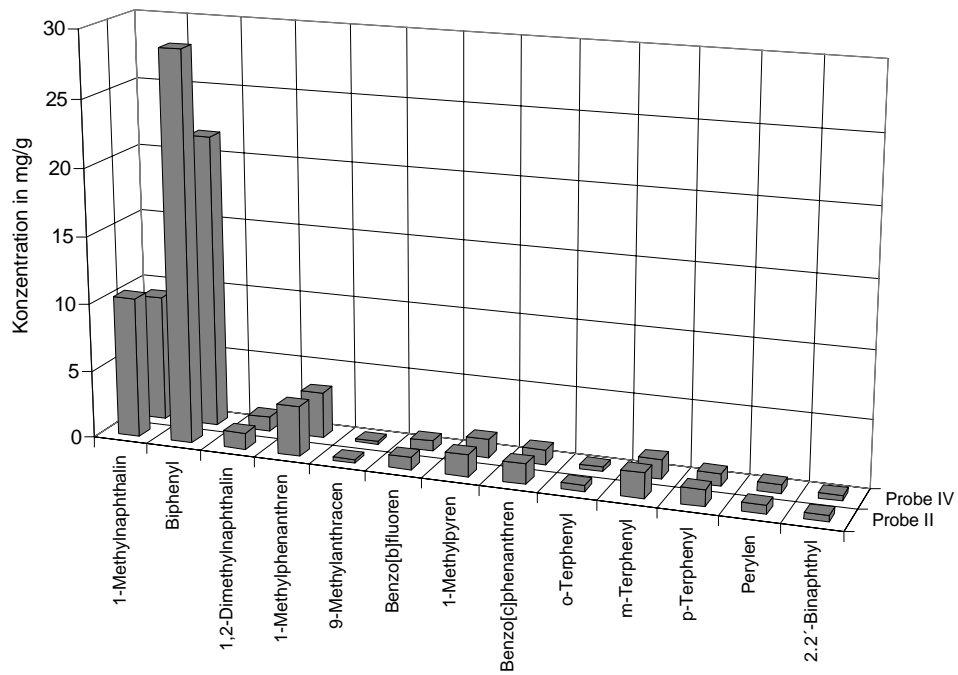
**Abb. 46: EPA-PAH in Schwerölen aus dem Versuchs- und dem kommerziellen Betrieb**

### 8.10. Weitere PAH in Leichtölen

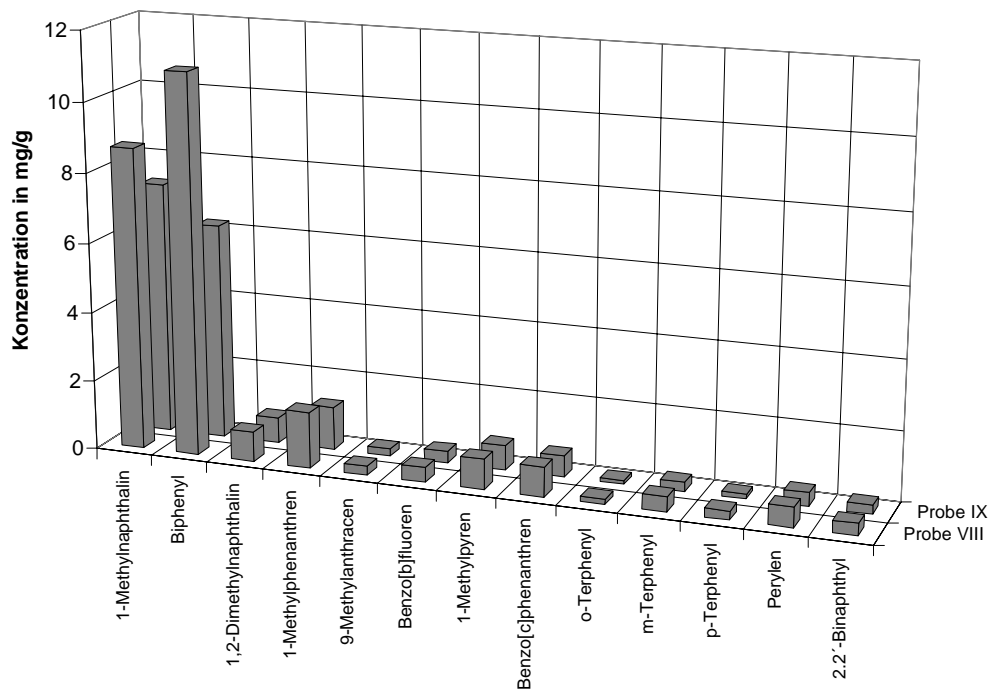
Wie für die EPA-PAH gilt auch für die weiteren untersuchten PAH, daß die Proben, die aus demselben zeitlichen Betriebsabschnitt der Anlage stammen, eine weitgehende Übereinstimmung in Bezug auf das Substanzmuster und die Absolutkonzentrationen aufweisen. Die dominierenden Verbindungen sind 1-Methylnaphthalin, Biphenyl, 1-Methylphenanthren und 1-Methylpyren. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß jeweils nur ein Vertreter der untersuchten Substanzklassen wie Methylnaphthaline oder Dimethylnaphthaline quantifiziert wurde. Die Konzentrationen der isomeren Verbindungen liegen unter Annahme eines ähnlichen Responseverhaltens im GC/MS in einer ähnlichen Größenordnung. Vergleicht man die Absolutkonzentrationen in Proben aus verschiedenen Betriebsabschnitten, findet man allerdings einige Unterschiede. Während die Konzentration von Biphenyl in den Proben V und 13 aus der frühen Phase des Versuchsbetriebs (**Abb. 47**) bzw. der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs (Proben VIII und IX, **Abb. 49**) bei ca. 1 % liegt, werden in den Proben II und IV aus der letzten Phase des Versuchsbetriebs (**Abb. 48**) bis zu 3 % an Biphenyl gefunden. Auffällig ist auch, daß einzig in diesen Proben die Biphenylkonzentration deutlich über der von 1-Methylnaphthalin liegt.



**Abb. 47:** Weitere PAH in Leichtölen, Versuchsbetrieb, frühe Phase

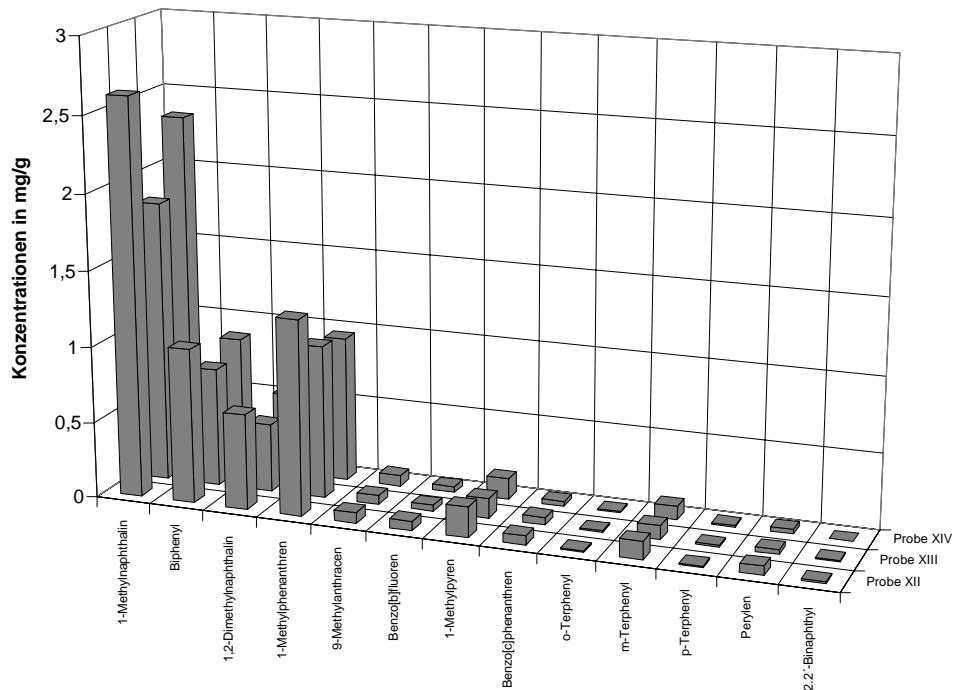


**Abb. 48: Weitere PAH in Leichtölen, Versuchsbetrieb, letzte Phase**



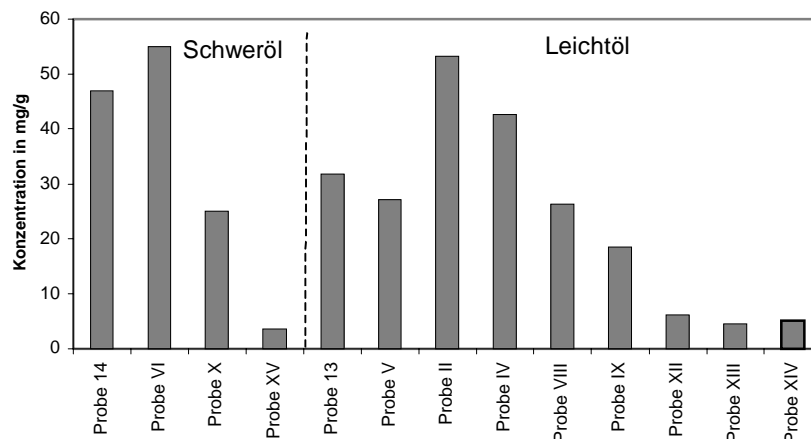
**Abb. 49: Weitere PAH in Leichtölen, kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase**





**Abb. 50: Weitere PAH in Leichtölen, laufender Betrieb**

Die Konzentrationen von 1-Methylnaphthalin und Biphenyl in den Proben XII, XIII und XIV aus dem laufenden Betrieb (**Abb. 50**) liegen im Vergleich dazu mit ca. 1 mg/kg deutlich unter den Werten der Proben aus dem Versuchsbetrieb bzw. der Anfangsphase des kommerziellen Betriebs. Dieser Trend des geringeren Aromatenanteils ist schon zuvor bei den EPA-PAH zu beobachten gewesen. Dies zeigt sich auch in den Summenwerten der untersuchten Verbindungen (**Abb. 51**). Während deren Anteil bis zu 5,5 % in den Proben aus dem Versuchsbetrieb ausmacht, ist er in den Proben aus dem laufenden Betrieb geringer als 1 %.

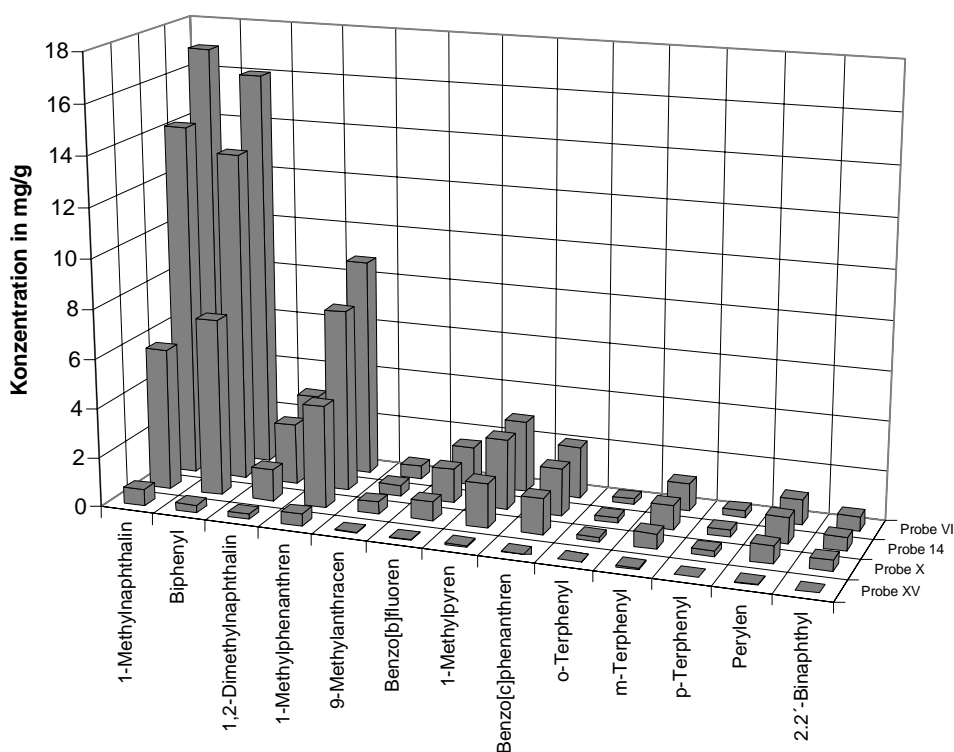


**Abb. 51: Anteil der Summe weiterer PAH in Schwer - und Leichtölen**

### 8.11. Weitere PAH in Schwerölen

Ähnlich wie bei den Leichtölproben dominieren in den Schwerölproben in Bezug auf die weiteren untersuchten PAH 1-Methylnaphthalin, Biphenyl und 1-Methylphenantren mit Konzentrationen von mehr als 1 % (**Abb. 52**).

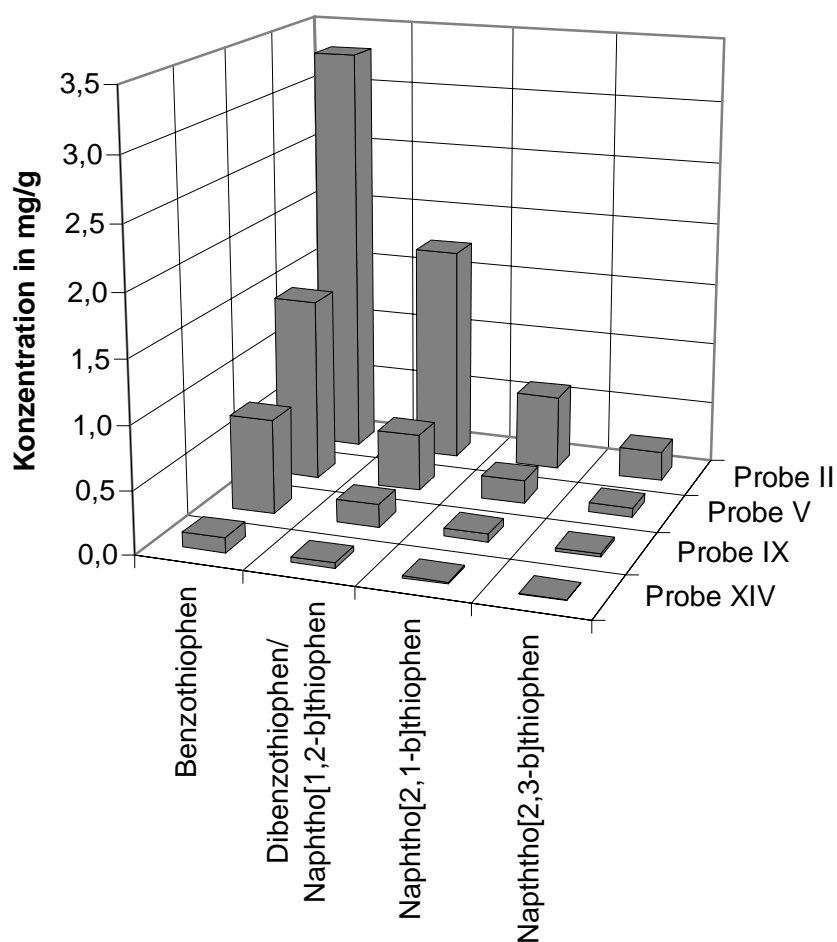
Im Verhältnis zu den Leichtölproben 13 und V, die aus demselben Betriebsphasenabschnitt wie die Proben 14 und VI stammen, ist die Summe der Konzentrationen (**Abb. 51**) der hier untersuchten Verbindungen mit bis zu 5,5 % in den Proben 14 und VI gegenüber bis zu 3 % in den Proben 13 und V deutlich höher, was wiederum der Tatsache zuzuschreiben ist, daß es sich um Verbindungen geringer Flüchtigkeit handelt, die eher im Schweröl als im Leichtöl anfallen. Die Ursache dafür, daß die Konzentrationen in Probe X (kommerzieller Betrieb, Erprobungsphase) etwas niedriger sind, ist wiederum dem hohen Staubanteil dieser Probe zuzuschreiben. Die Probe XV aus dem laufenden Betrieb enthält nur noch ca. 0,5 % in der Summe der weiteren untersuchten PAH (**Abb. 51**) und entspricht damit den Leichtölproben XII, XIII und XIV aus demselben Betriebsphasenabschnitt.



**Abb. 52: Weitere PAH in Schwerölen**

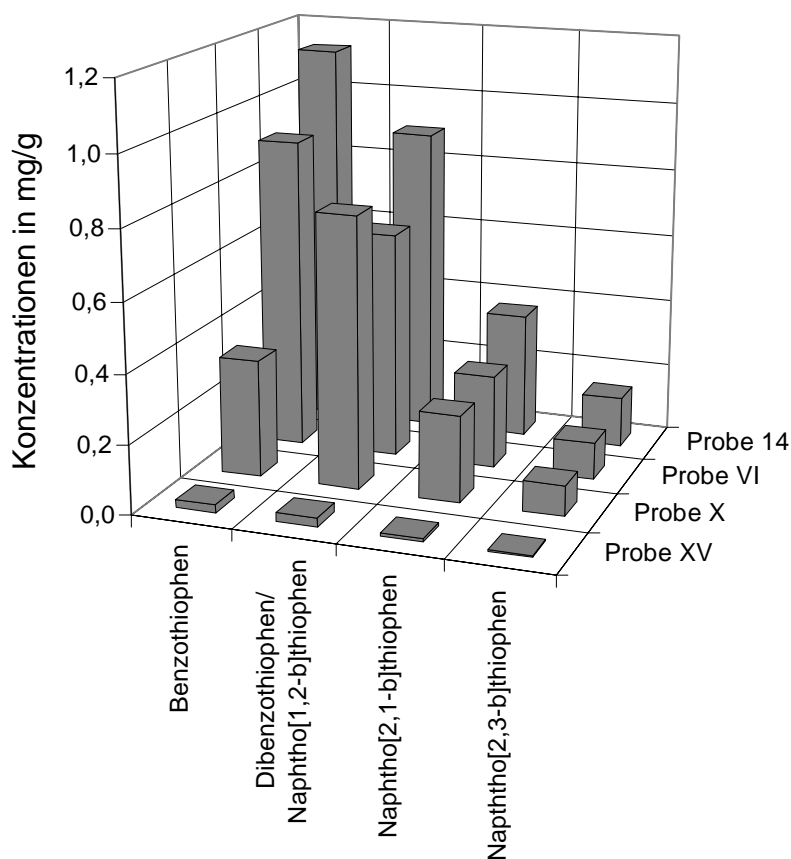
### 8.12. PASH in Leicht- und Schwerölen

Wie bereits erwähnt, stellen die PASH unerwünschte Bestandteile im Pyrolyseöl dar. Es zeigt sich, daß Benzothiophen und Dibenzothiophen die von der Konzentration her wichtigsten PASH darstellen (**Abb. 53**). Der Anteil liegt bei 2-3 mg/g in den Proben aus dem Versuchsbetrieb (Proben II und V). In den Proben aus dem kommerziellen Betrieb (Proben IX und XIV) ist die Konzentration mit weniger als 1 mg/g für Benzothiophen bzw. Dibenzothiophen niedriger. Dies zeigt auch der Vergleich mit dem Gesamtschwefelanteil der Proben. So findet man bis zu 0,8 % Schwefel in den Proben aus dem Versuchsbetrieb während der Schwefelanteil in den Proben aus dem kommerziellen Betrieb bei 0,2-0,3 % liegt.



**Abb. 53: PASH in Leichtölen**

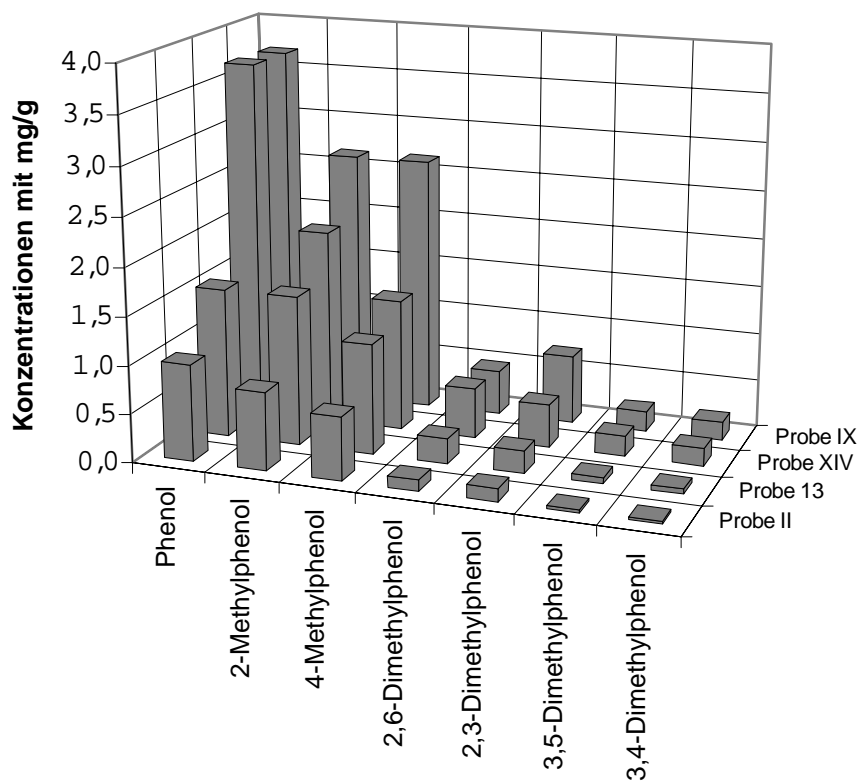
In den Schwerölproben liegt die Konzentration der untersuchten PASH unter der in den Leichtölproben (**Abb. 54**). Die dominierenden Vertreter sind wiederum Benzothiophen und Dibenzothiophen. Es handelt sich vor allem bei Benzothiophen um eine Verbindung höherer Flüchtigkeit und damit niedrigerer Kondensationstemperatur, die aus diesem Grund eher im Leichtöl als im Schweröl anfällt. Der in den untersuchten PASH enthaltene Schwefel stellt nur einen Bruchteil des Gesamtschwefels dar. Es ist davon auszugehen, daß zum einen höhermolekulare PASH eine wichtige Rolle spielen, zum anderen aber auch weitere schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptane, Disulfide und Thioether sowie deren Methylderivate in den Pyrolyseölen. Den Screeninguntersuchungen zufolge gibt es keine Hinweise auf das Vorkommen höherer Konzentrationen an elementarem Schwefel. Als unpolare Komponente hätte Schwefel im Aufarbeitungsgang dort mit der Heptanfraktion, **s. a. Abb. 27**, eluiert werden müssen.



**Abb. 54: PASH in Schwerölen**

### 8.13. Phenol, Kresole und Dimethylphenole in Leicht- und Schwerölen

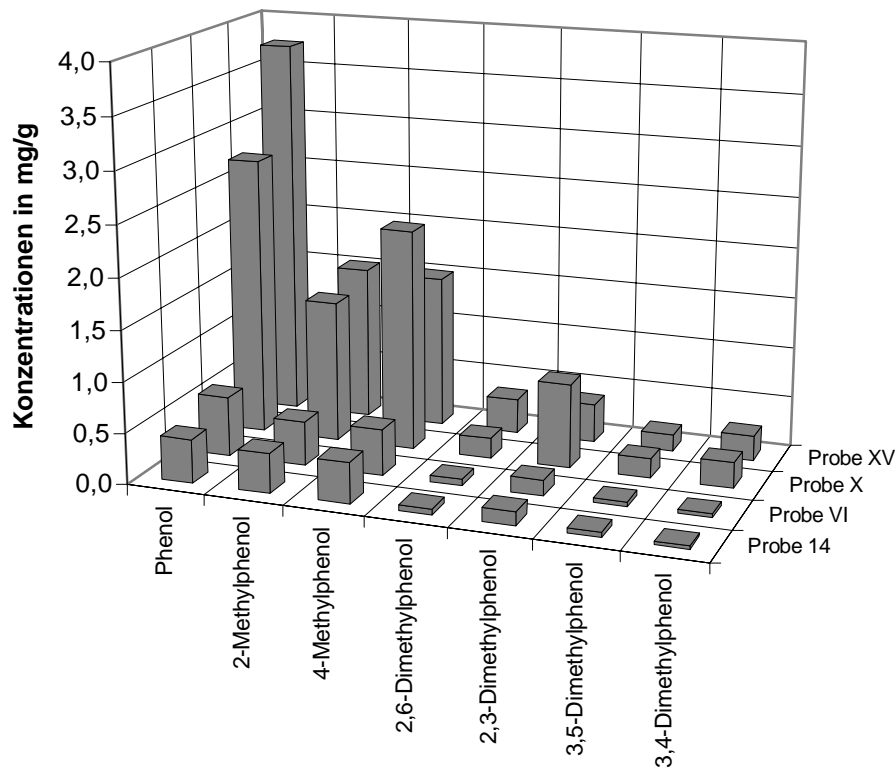
In den Leichtölproben finden sich hohe Konzentrationen an Phenolen und Kresolen (**Abb. 55**), bis zu 1,5 mg/g an Phenol in den Proben aus dem Versuchsbetrieb (Proben II und 13) und über 3,5 mg/g Phenol in den Proben aus dem kommerziellen Betrieb (Proben XIV und IX). Die Konzentrationen an Dimethylphenolen sind mit bis zu 0,5 mg/g pro Substanz geringer. Eine mögliche Ursache für den höheren Phenolanteil in den Proben aus dem kommerziellen Betrieb gegenüber dem Versuchsbetrieb könnte im verwendeten Inputmaterial liegen, das während des kommerziellen Betriebs in vielen Fällen zur besseren Handhabung und Rieselfähigkeit mit Sägespänen konditioniert wurde. Durch diesen Eintrag an Biomasse könnte das erhöhte Aufkommen an Phenolen erklärt werden.



**Abb. 55: Phenole in Leichtölproben**

Die Schwerölproben zeigen ein den Leichtölproben ähnliches Bild. So dominieren Phenol und die Kresole gegenüber den Dimethylphenolen (**Abb. 56**). Probe X und Probe XV aus dem kommerziellen Betrieb enthalten wie die entsprechenden Leichtölproben IX und XIV eine deutlich höhere Menge an phenolischen Verbindungen als die

Proben VI und 14 aus dem Versuchsbetrieb. Der Vergleich der Absolutkonzentrationen zeigt, daß zwischen Leicht- und Schwerölproben in Bezug auf die Phenolgehalte nahezu kein Unterschied besteht. Dies bestätigt die Beobachtungen, die bereits in Bezug auf PAH und PASH gemacht worden sind.



**Abb. 56: Phenole in Schwerölen**

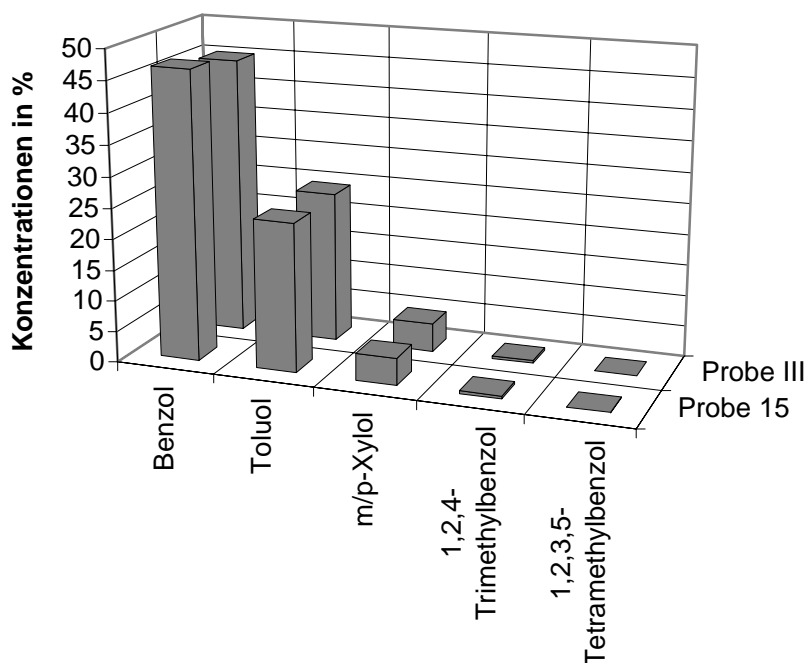
Es ist zusätzlich davon auszugehen, daß eine große Zahl an weiteren sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Naphthole, Hydroxybiphenyle aber auch Furane, Benzofurane und deren Methyl-derivate im Pyrolyseöl enthalten sind. Hinweise dafür wurden innerhalb der Screeninguntersuchungen gefunden.

#### 8.14. BTX-Aromaten und PAH in BTX-Ölen

Es standen zwei BTX-Öl-Proben aus dem Versuchsbetrieb der Pyrolyseanlage zur Verfügung. Im laufenden Betrieb wird das BTX-Öl nicht mehr getrennt aufgefangen sondern direkt in das Leichtölbetriebslager überführt, da die anfallende Menge an BTX-Öl sehr gering ist. Aus diesem Grund wurde keine BTX-Ölprobe aus dem kommerziellen Betrieb untersucht.

Das BTX-Öl besteht zu mehr als 75 % aus BTX-Aromaten (**Abb. 57**). Die restlichen 25 % bilden Verbindungen wie Styrol, Ethylbenzol und andere Alkylbenzole.

Der Anteil an höherkondensierten Verbindungen ist gering. Lediglich Naphthalin ist mit ca. 1 % enthalten (**Abb. 58**). Dazu kommen noch niedrige Konzentrationen an 1-Methylnaphthalin und Biphenyl von ca. 0,1 % (**Abb. 59**). Probe III enthält geringe Mengen an höherkondensierten PAH wie Phenanthren, Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren. Es handelt sich hierbei vermutlich um eine Verunreinigung mit Leichtöl, da diese Probe dem Leichtölbetriebslager entstammt, in das das BTX-Öl infolge von Umpumparbeiten vor der Wiedereinbetriebnahme der Pyrolyseanlage überführt worden war.



**Abb. 57: BTX-Aromaten im BTX-Ölen**

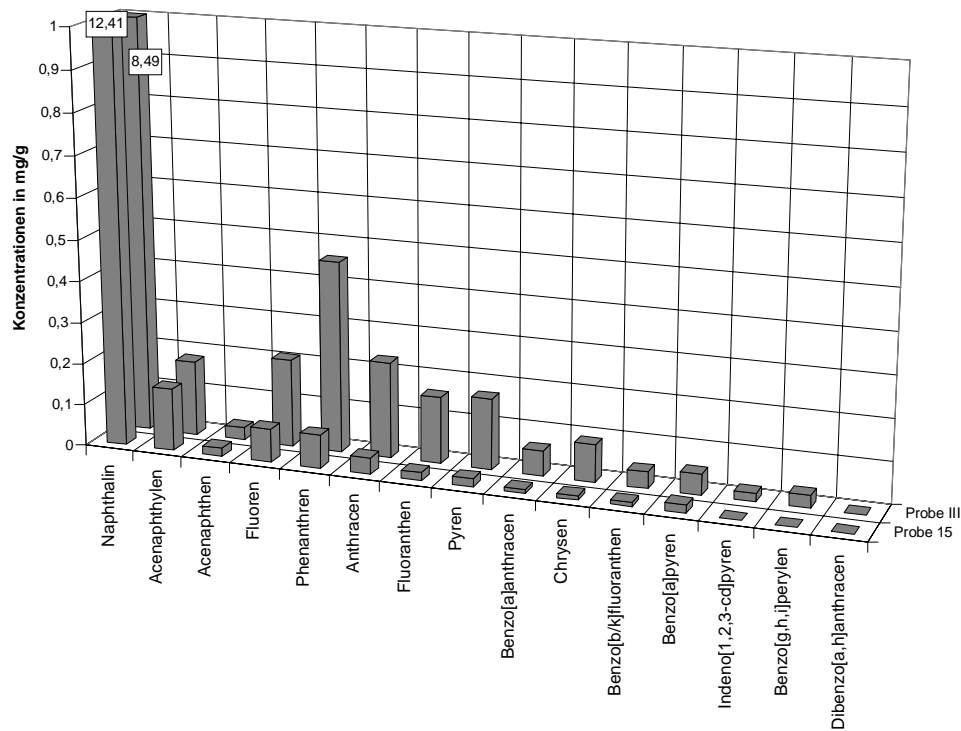


Abb. 58: EPA-PAH in BTX-Ölen

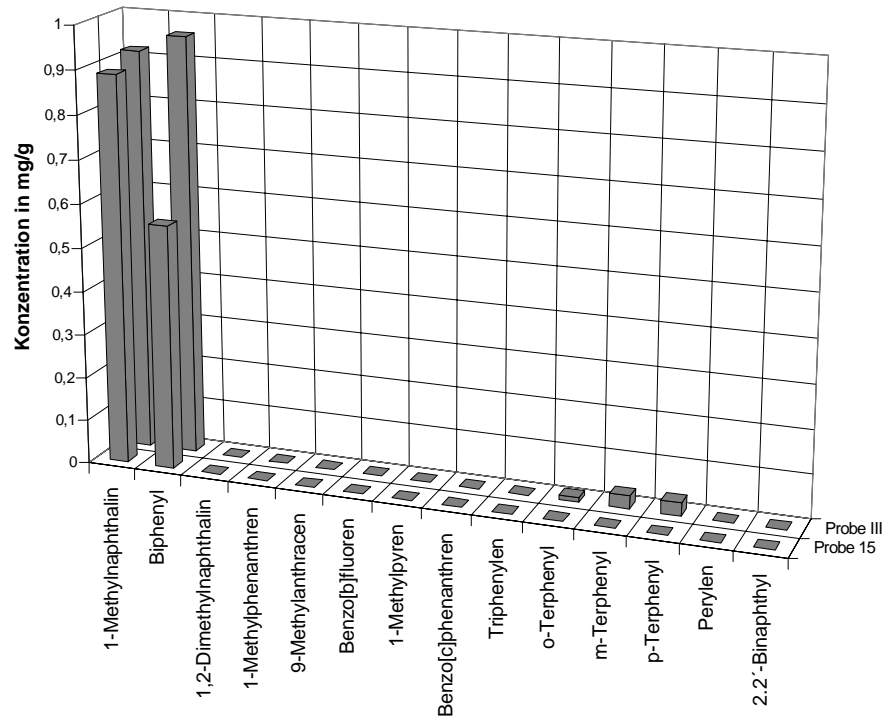
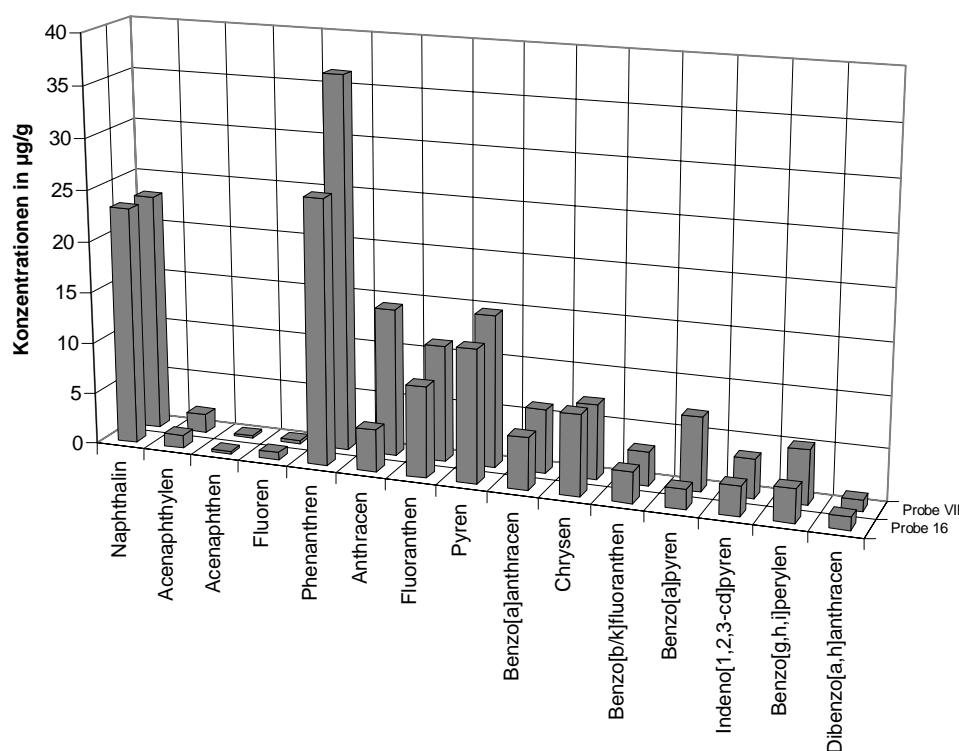


Abb. 59: Weitere PAH in BTX-Ölen

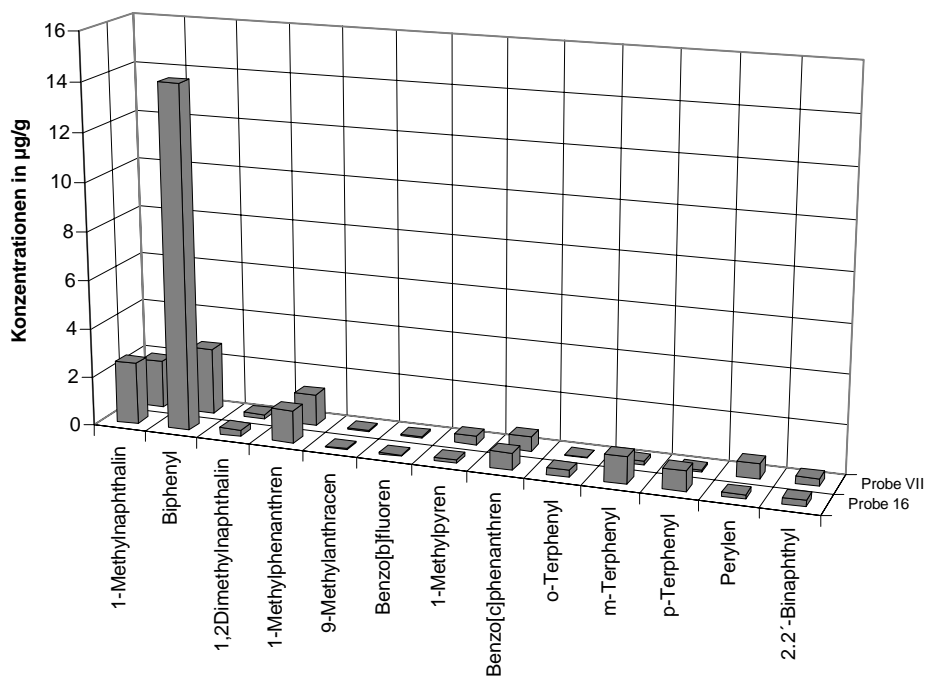


### 8.15. Pyrolysekoks

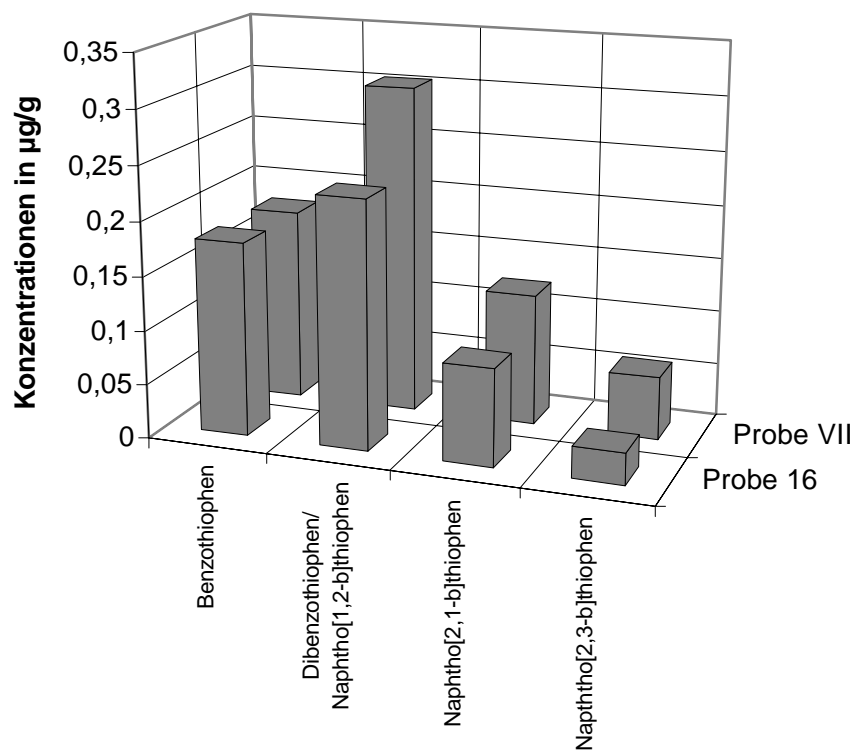
Der Ausdruck Pyrolysekoks ist irreführend. Der Anteil an organischem Kohlenstoff der untersuchten Proben liegt bei weniger als 30 % (Probe 16: 20,2 %, Probe VII: 8,2 %). Es handelt sich bei dem Pyrolyserückstand auch um kein Pyrolyseprodukt im eigentlichen Sinne sondern um ein Abfallprodukt, das entsorgt wird. Probe 16 stammt aus dem Versuchsbetrieb, während Probe VII aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs stammt. Die Substanzmuster der untersuchten PAH (**Abb. 60**) und PASH stimmen bis auf geringere Naphthalingehalte weitgehend mit denen in den Pyrolyseölen überein. So fällt bei Probe 16 die im Vergleich zum Gehalt an 1-Methylnaphthalin wesentlich höhere Biphenylkonzentration auf (**Abb. 61**), wie sie auch in den Leichtölproben II und IV beobachtet wurde. Dies spricht dafür, daß Probe 16 aus der letzten Phase des Versuchsbetriebes stammt. Weiterhin zeigen die Proben in Bezug auf die Absolutmengen der Substanzen ähnliche Werte. Das Verhältnis Naphthalin/Phenanthren liegt unter dem der Leichtöle und entspricht eher dem der Schweröle. Die Absolutkonzentrationen der PAH liegen mit ca. 30 µg/g im Falle von Naphthalin und Phenanthren ca. um den Faktor 1.000 unter dem der Pyrolyseöle. Ähnliche Verhältnisse werden auch für die PASH gefunden (**Abb. 62**).



**Abb. 60: EPA-PAH in Pyrolysekoks**



**Abb. 61: Weitere PAH in Pyrolysekoks**



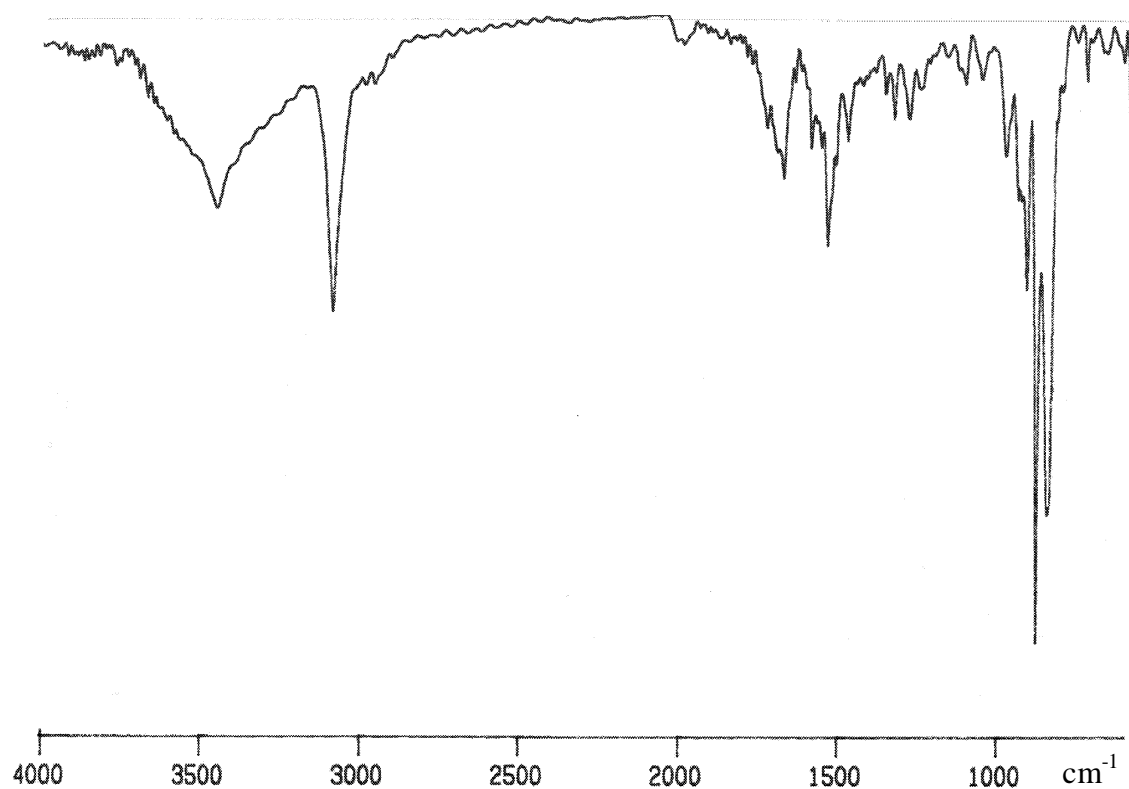
**Abb. 62: PASH im Pyrolysekoks**

### 8.16. Vergleich von Pyrolyseölen mit Kokereiprodukten und Mineralölen

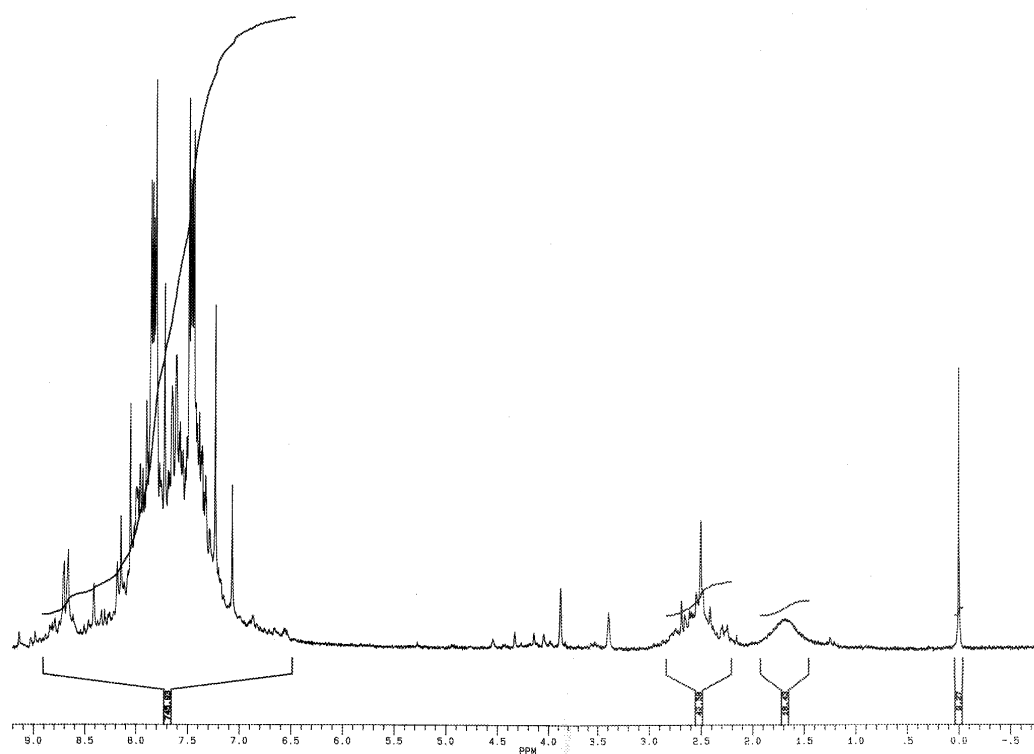
Das Substanzspektrum in den Pyrolyseölen stimmt weitgehend mit dem überein, wie es auch für Steinkohlenteeröle in der Literatur beschrieben ist [13]. Aus diesem Grund werden zum Vergleich Produkte wie Rohteer und Rohbenzol aus dem Kokereiwerk der Preussag Stahl AG auf den Gehalt an PAH, PASH und BTX-Aromaten untersucht. Weiterhin wird der Teer mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie analysiert. Der Steinkohlenteer besitzt aufgrund seines sehr hohen Gehalt an polykondensierten Aromaten ein C/H-Verhältnis von 1,47 (88 % C, 5 % H, 1 % N, 1 % S) und stimmt damit mit den Literaturangaben überein [100, 101]. Das <sup>1</sup>H-NMR- bzw. das IR-Spektrum des Steinkohlenteeres läßt darauf schließen, daß der Anteil an Methylgruppen sehr gering ist (**Abb. 63 und 64**). Längerkettige Alkylreste treten nicht auf. Bei den vorliegenden PAH handelt es sich somit vor allem um unsubstituierte Substanzen. **Abb. 65** zeigt, daß Naphthalin mit 12 % und Phenanthren, Anthracen, Pyren und Fluoranthen mit jeweils über 1 % Anteil die wichtigsten PAH im Steinkohlenteer darstellen, was mit den Literaturangaben übereinstimmt [102]. Man findet dabei eine weitgehende Übereinstimmung in Bezug auf das Substanzmuster und die Absolutkonzentrationen vor allem mit den Schwerölproben aus dem Versuchsbetrieb (Probe VI) aber auch mit den Leichtölproben aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs (Probe VIII). Auffällig ist der im Vergleich zu den Pyrolyseölproben relativ geringe Anteil an methylierten Aromaten (**Abb. 66**), was mit der wesentlich höheren Temperatur bei der Erzeugung von Steinkohlenteer (1.200 °C) begründet werden kann. Der Vergleich der PASH-Konzentrationen bestätigt die bisherigen Ergebnisse. So findet man die beste Übereinstimmung des Steinkohlenteeres mit den Schwerölproben (Probe 14) aus dem Versuchsbetrieb (**Abb. 67**).

Der hohe Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffen in den Proben aus dem laufenden Betrieb und der dazu vergleichsweise geringe PAH-Anteil (Probe XII, **Abb. 65 und 66**) spiegelt sich auch in den IR-Spektren dieser Proben wider. So sind diese Pyrolyseöle anstatt mit aromatenreichem Teeröl eher mit Dieselöl zu vergleichen (**vgl. Abb. 69 und 70**).

Das Rohbenzol aus der Kokerei besteht zu mehr als 80 % aus BTX-Aromaten (**Abb. 68**), wobei Benzol mit über 60 % die Hauptkomponente darstellt. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei den BTX-Ölen aus der Pyrolyseanlage. Zusätzlich enthält das Rohbenzol noch geringe Anteile an Naphthalin (3 %) sowie Methylnaphthaline (0,7 %) und Biphenyl (0,5 %).



**Abb. 63:** IR-Spektrum des Steinkohlenteeröls



**Abb. 64:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Steinkohlenteeröls

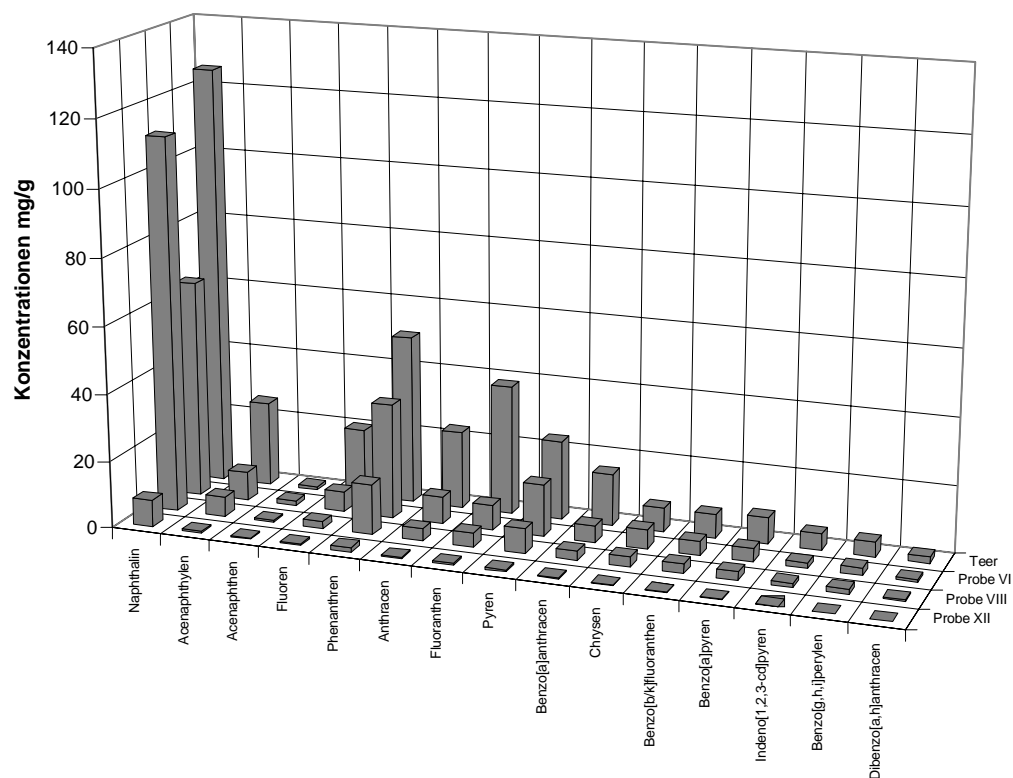


Abb. 65: EPA-PAH in Pyrolyseölen und Steinkohlenteer

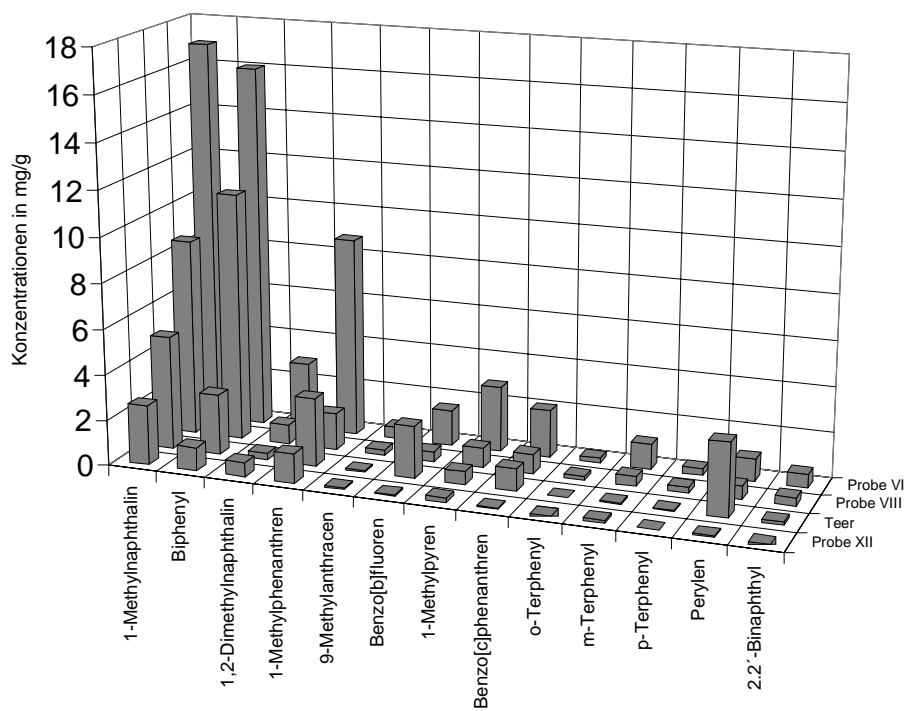


Abb. 66: Weitere PAH in Pyrolyseölen und Steinkohlenteer

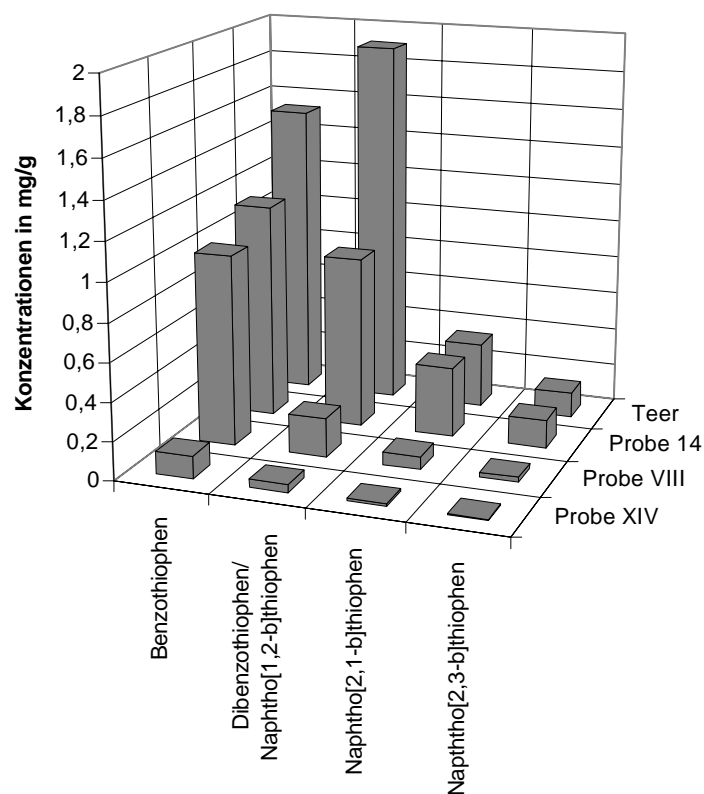


Abb. 67: PASH in Pyrolyseölen und Steinkohlenteer

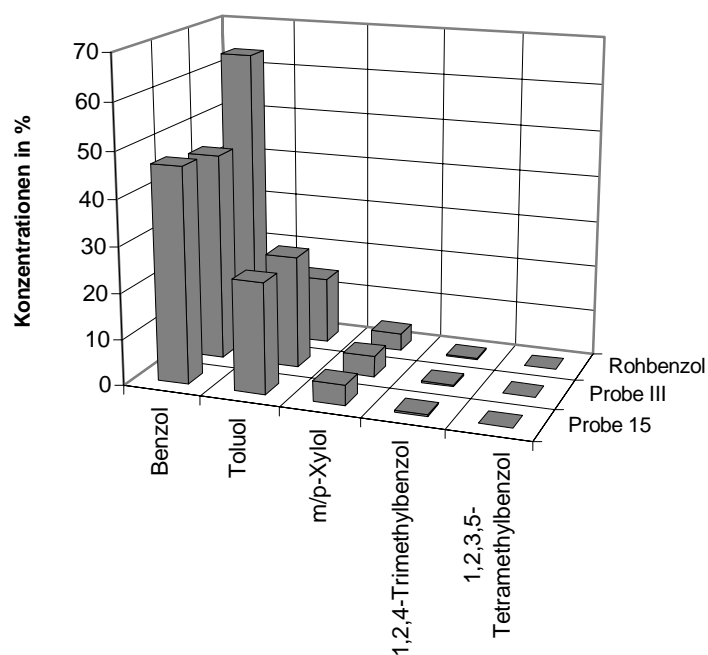
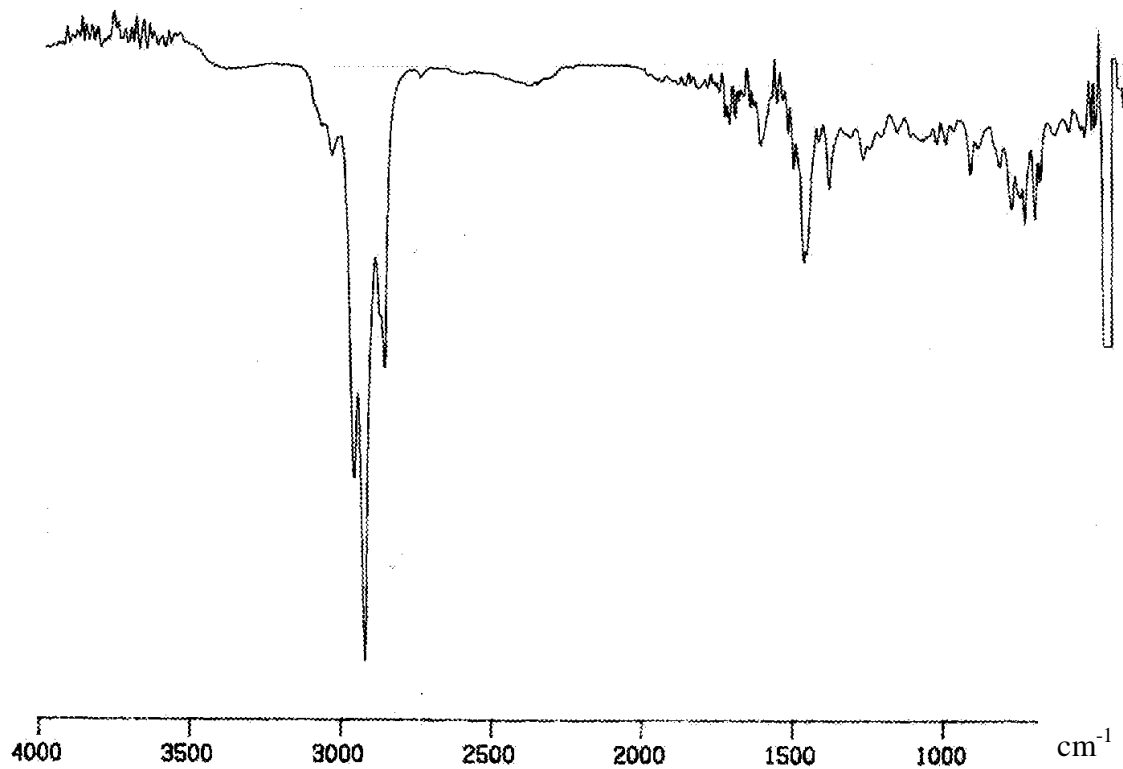
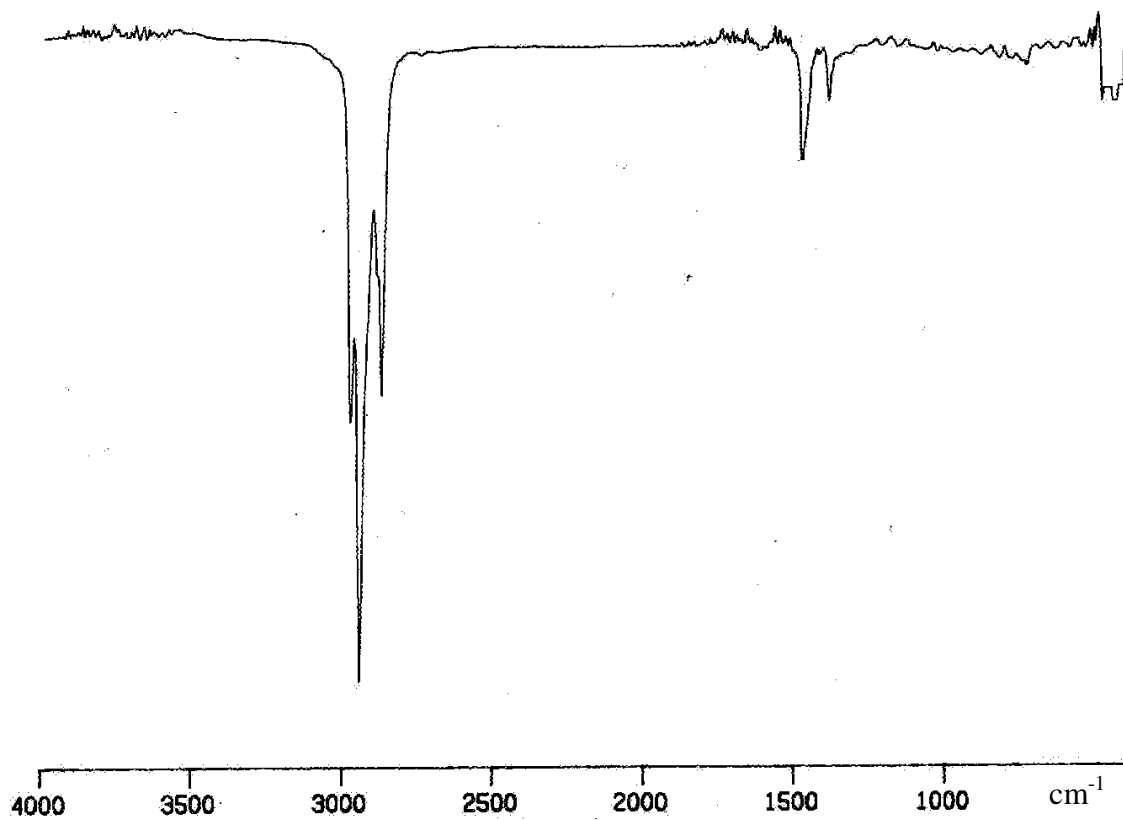


Abb. 68: BTX-Aromaten in BTX-Ölen und Rohbenzol



**Abb. 69: IR-Spektrum einer Leichtölprobe, laufender Betrieb, Januar 1998**



**Abb. 70: IR-Spektrum eines Dieselöles**

### 8.17. Inputmaterialbezogene Pyrolysen

Die Analysen der Pyrolyseöle zeigen, daß in allen untersuchten Proben dieselben aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen gefunden werden. Die Konzentrationen besonders in Bezug auf die polycyclischen Aromaten und deren Methylderivate stimmen innerhalb der Proben aus der gleichen Betriebsphase überein, können aber zwischen den verschiedenen Betriebsphasen stark variieren, wogegen die Konzentrationen an BTX-Aromaten und Phenolen in den Pyrolyseölen relativ unabhängig von der Betriebsphase sind.

Es ist bekannt, daß neben der Art des zu pyrolysierenden Materials auch die Pyrolysetemperatur sowie die Verweilzeit des Pyrolyseguts einen Einfluß auf die gebildeten Mengen an aromatischen Verbindungen haben kann.

Aus diesem Grund werden im Rahmen der Arbeit Laborpyrolysen (**Abschnitt 7.13**) durchgeführt, die zeigen sollen, inwiefern die Variation des Inputmaterials bzw. der Pyrolysetemperatur sowie der Flußrate (und damit der Verweilzeit) einen Einfluß auf das Substanzmuster bzw. die Absolutkonzentrationen der gebildeten Substanzen hat. Als Leitsubstanzen werden wiederum die EPA-PAH sowie weitere PAH wie Methylnaphthalin oder Biphenyl ausgewählt, die auch in den Pyrolyseölen gefunden werden.

### 8.18. Einfluß des Inputmaterials auf die Bildung von PAH

Der Einfluß des Inputmaterials auf die Zusammensetzung der gewonnenen Pyrolyseöle ist nach wie vor nicht geklärt. So erhält man bei der Pyrolyse von sehr homogenem Material wie Polymetacrylat oder Polyamid bei Temperaturen von 500 °C vorwiegend die entsprechenden Monomere in hohen Konzentrationen im Pyrolysat [63]. Ist die Pyrolysetemperatur größer als 600 °C und liegt zusätzlich in den Ausgangsstoffen bereits eine aromatische Grundstruktur wie z. B. Polystyrol vor, so setzt vermehrt die PAH-Bildung ein [103]. Dies zeigt sich beispielsweise bei der Pyrolyse von Altreifen, die hohe Gehalte an Styrol und Butadien enthalten, was zu aromatenreichen Pyrolyseölen führt [104].

Bei der Pyrolyse von Biomasse wie Holz, Klärschlamm oder Sägespänen bilden sich häufig sauerstoffreiche Pyrolyseöle, die noch hohe Anteile an längerkettigen Carbonsäuren enthalten. Der Einsatz von Katalysatoren kann einen erhöhten Aromatengehalt und eine gleichzeitig Abnahme des Sauerstoffgehalts der Produktöle durch Decarboxylierung bewirken [105-107].

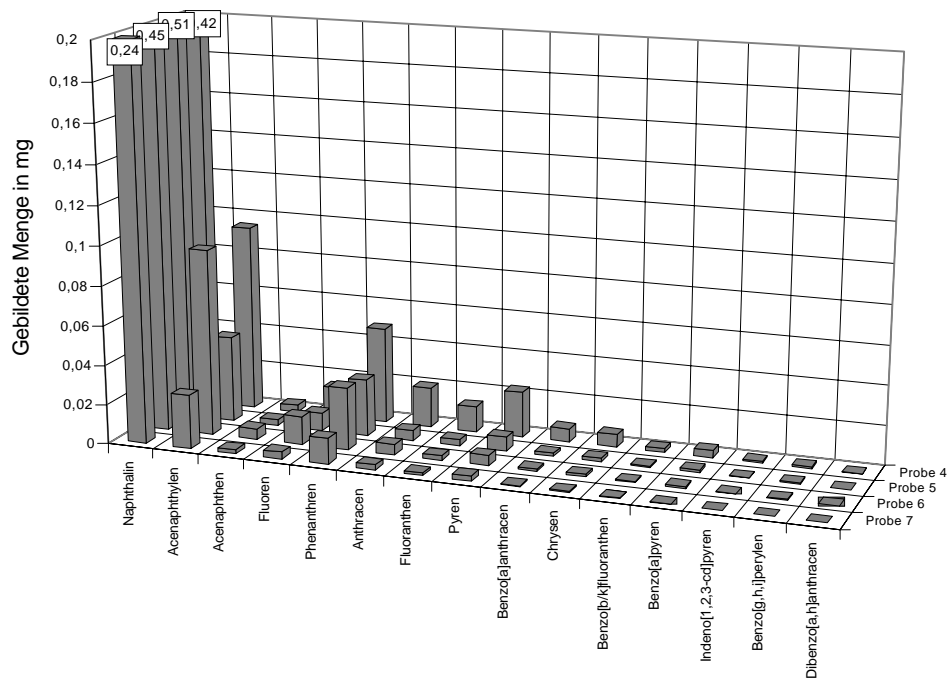


Ein Sonderfall ist PVC, das zunächst durch HCl-Eliminierung Polyenkette bildet, die dann durch intra- bzw. intermolekulare Diels-Alder-Reaktionen Aromaten (vorwiegend Benzol, Toluol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Fluoren, Anthracen und Phenanthren) in hohen Konzentrationen bilden [62].

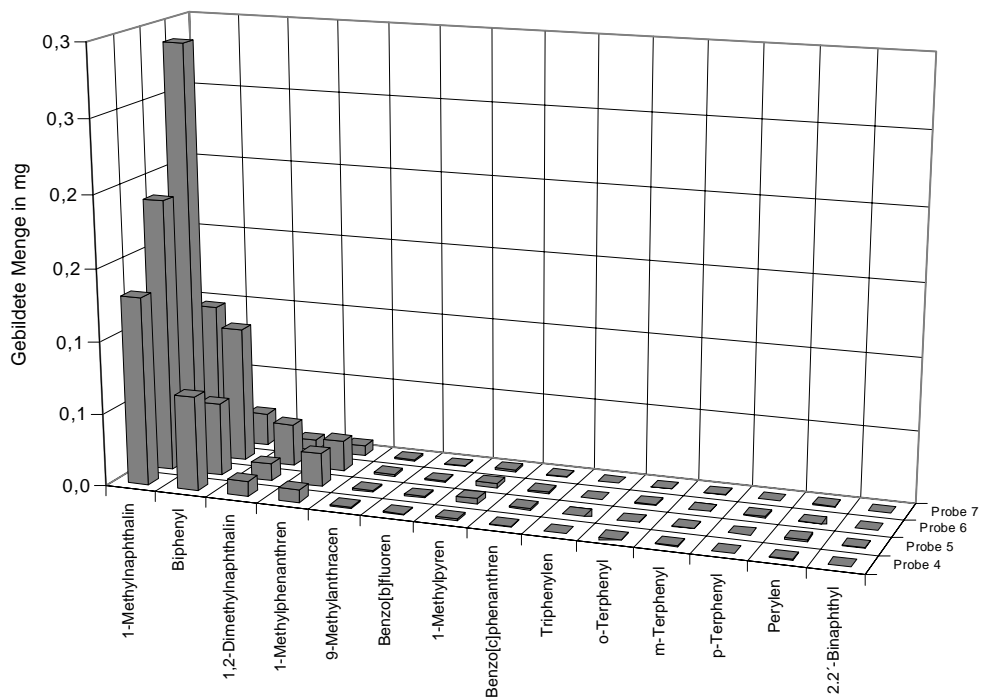
**Abb. 71** zeigt die Mengen der in der Laborpyrolyseanlage gebildeten EPA-PAH bei der Pyrolyse verschiedener Inputmaterialien wie Rückstände aus der Kunststoffherstellung (Probe 4), fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel (Probe 5), Farb- und Lackschlämme (Probe 6) und Altlacke (Probe 7). Als Pyrolysetemperatur wurde 700 °C gewählt, die Maximaltemperatur der Pyrolyseanlage der SPG. Die Mengenangaben der gebildeten Substanzen beziehen sich jeweils auf 100 mg an pyrolysierten Substanz. Eine Extrapolation der Ergebnisse auf größere Inputmengen ist nicht zulässig, da bei der Erhöhung der Eintragsmenge durch Freisetzung der verdampfenden Substanzen ein deutlich höherer Druck aufgebaut wird und damit die Verweilzeit der primären Pyrolyseprodukte in der Apparatur beeinflusst wird, was einen Einfluss auf die Konzentrationen der Pyrolyseprodukte haben kann, s. a. **Abschnitt 8.20**. Der Einfluss der Eintragsmenge auf die Konzentrationen der Pyrolyseprodukte wird nicht näher untersucht. Zum einen ist die verwendete Apparatur nicht für die Pyrolyse größerer Substanzmengen (>300 mg) ausgelegt und zum anderen ist das Untersuchungsmaterial zu inhomogen, als daß die Eintragsmenge mehr als 100 mg betragen sollte.

Die mengenmäßig bedeutsamsten PAH, die bei der Pyrolyse im Labormaßstab gebildet werden, sind Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Piren. Zusätzlich werden noch 1-Methylnaphthalin, Biphenyl und 1-Methylphenanthren in höheren Konzentrationen nachgewiesen (**Abb. 72**).

Diese Beobachtung wird durch die Pyrolyseergebnisse der weiteren vorliegenden Inputmaterialproben gestützt (s. **Anhang Tab. XVIII u. XIX**). Die Konzentrationen der untersuchten Verbindungen variieren je nach Inputmaterial, liegen aber innerhalb derselben Größenordnung, so daß man nicht davon sprechen kann, daß bei der Verwendung eines der in dieser Arbeit untersuchten Inputmaterialien eine wesentlich erhöhte PAH-Bildung auftritt. Die Gaschromatogramme der Pyrolysate (**Abb. 73**) zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen, wie sie auch für die Pyrolyseöle gefunden werden (**siehe Abb. 74**).



**Abb. 71:** Gebildete Menge an EPA-PAH bei der Pyrolyse von je 100 mg verschiedener Inputmaterialien bei 700 °C



**Abb. 72:** Gebildete Menge an weiteren PAH bei der Pyrolyse von je 100 mg verschiedener Inputmaterialien bei 700 °C

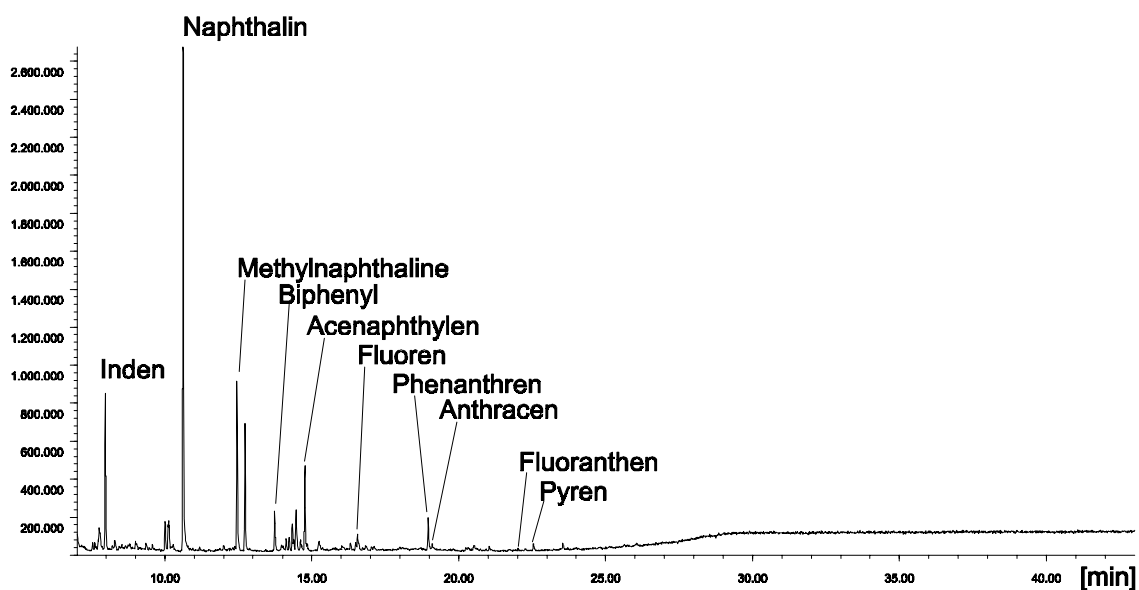


Abb. 73: GC/MS-Screening des Pyrolysats von Probe 6 (Farb- und Lackschlämme) bei 700 °C

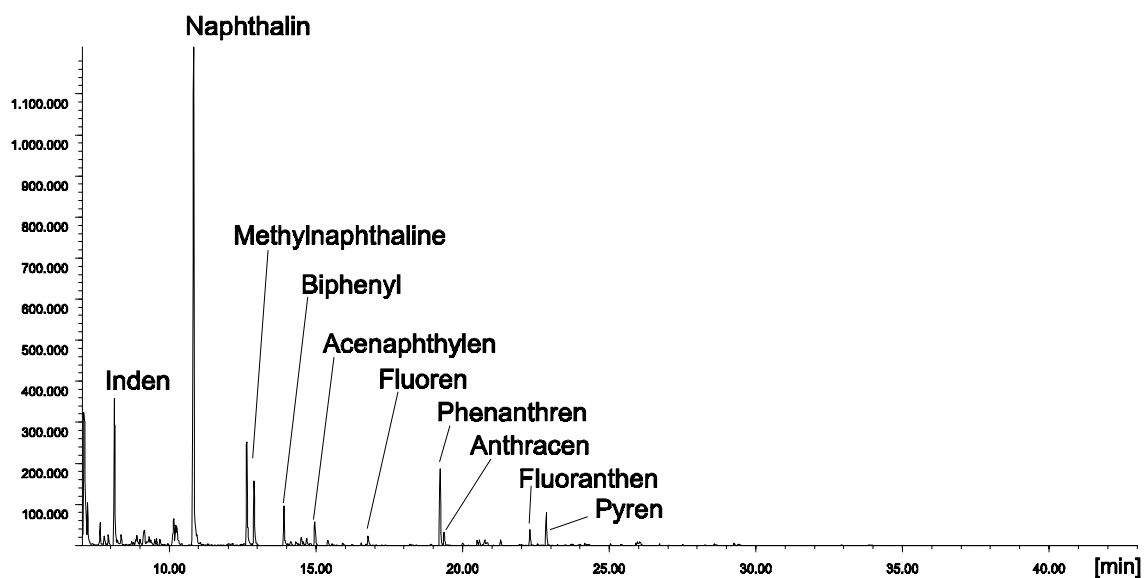
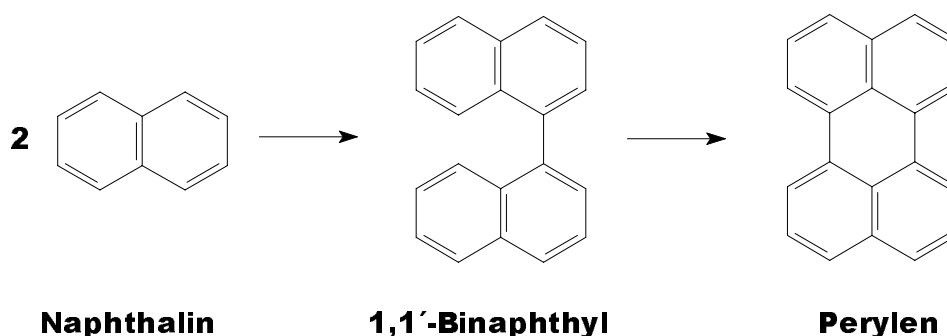


Abb. 74: GC/MS-Screening einer Leichtölprobe aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs (Probe IX)

### 8.19. Einfluß der Pyrolysetemperatur auf die Bildung von PAH

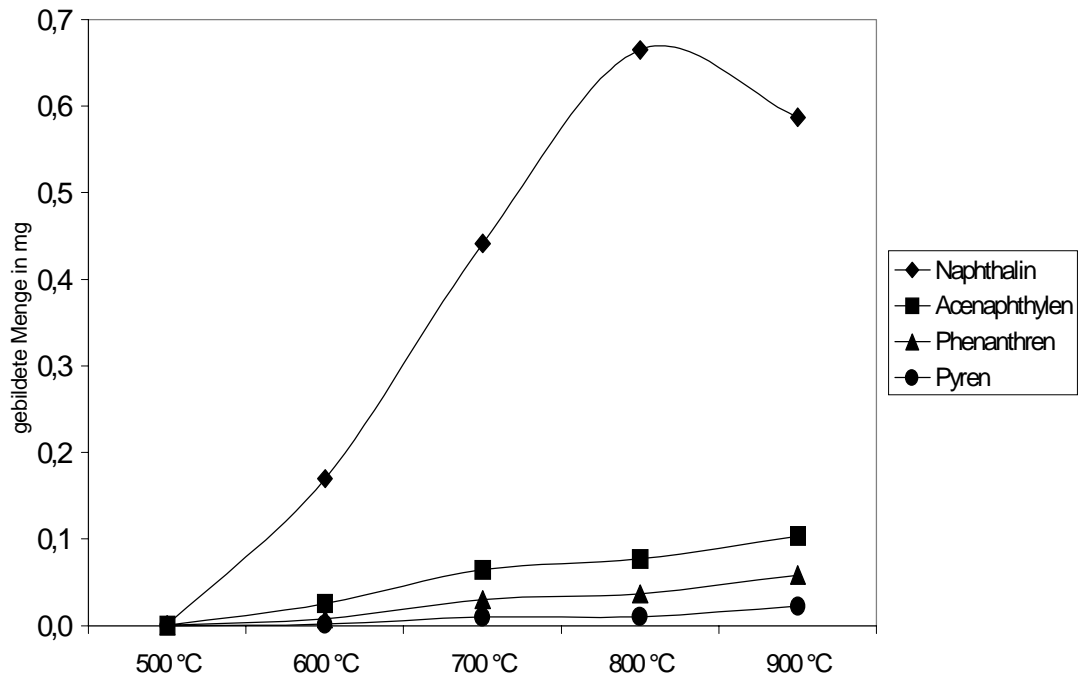
Der Einfluß der Pyrolysetemperatur auf die Bildung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist vielfach in der Literatur beschrieben [53, 108, 115]. Grundsätzlich steigt der Gehalt an PAH bei Erhöhung der Temperatur im Pyrolysat an [109-112]. Die Bildungsrate sowie das Substanzmuster variieren allerdings und sind dabei grundsätzlich auch von der Art des zu pyrolysierenden Materials abhängig [113, 114]. Es werden verschiedene Inputmaterialien bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C pyrolysiert und das Pyrolysat auf den Gehalt an PAH untersucht. Die Ergebnisse sind exemplarisch für Probe 5 (fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel) aufgeführt. Bei der Pyrolyse anderer Inputmaterialien wie Farb- und Lackschlämmen (Probe 6) bzw. Rückstände aus der Kunststoffherstellung und Verarbeitung (Probe 4) werden ähnliche Kurvenverläufe gefunden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pyrolyseexperimenten nimmt vor allem die Menge an Naphthalin im Temperaturbereich zwischen 600 und 800 °C stark zu, um bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 900 °C geringfügig wieder abzunehmen (**Abb. 76**). Auch die Menge der übrigen gebildeten EPA-PAH steigt mit zunehmender Temperatur.

Die Ursache für die Abnahme der Naphthalinkonzentration bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C ist vermutlich in Folgereaktionen zu suchen. So kann Naphthalin beispielsweise über Binaphthyl zu Perylen reagieren (**Abb. 75**).

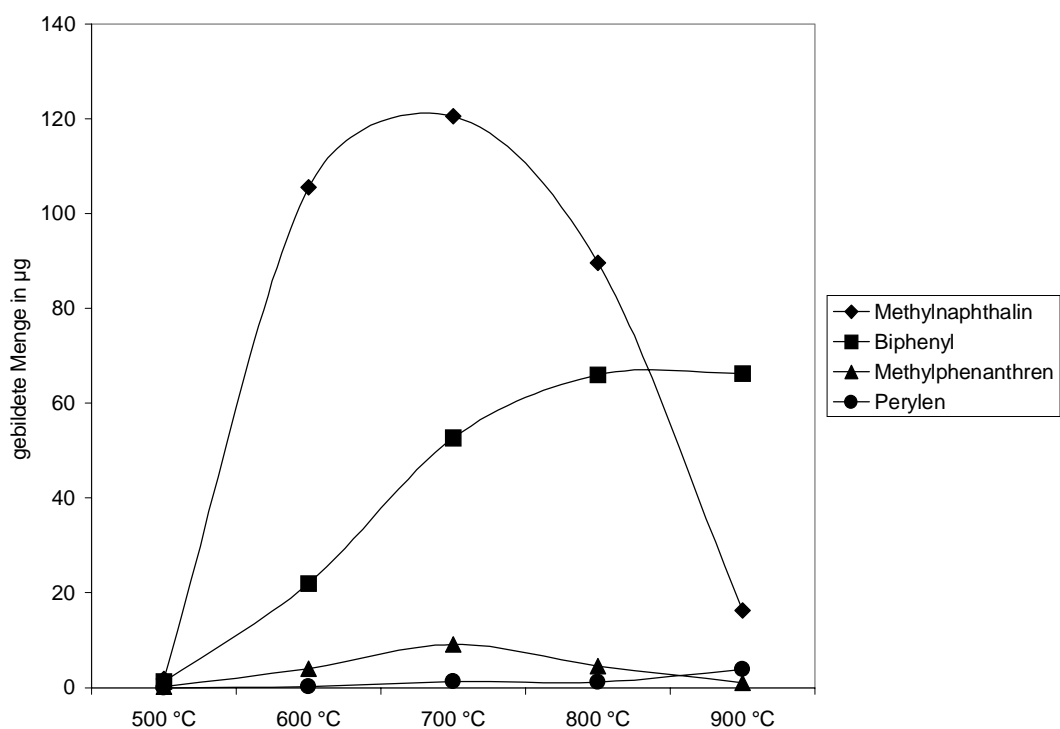


**Abb. 75: Bildung von Binaphthyl und Perylen aus Naphthalin**

Im Vergleich dazu liegen die Maximalkonzentrationen der Methyl-Aromaten wie Methyl-naphthalin, Methylphenanthren oder Methylpyren im Temperaturbereich von 600-700 °C (**Abb. 77**). Oberhalb dieses Temperaturbereichs kommt es vermutlich vermehrt zu Dealkylierungsreaktionen, aber auch Kondensationsreaktionen sind denkbar.



**Abb. 76:** Bildung von EPA-PAH in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bei der Pyrolyse Probe 5 (fett- und överschmutzte Betriebsmittel), pyrolysierte Menge: 100 mg

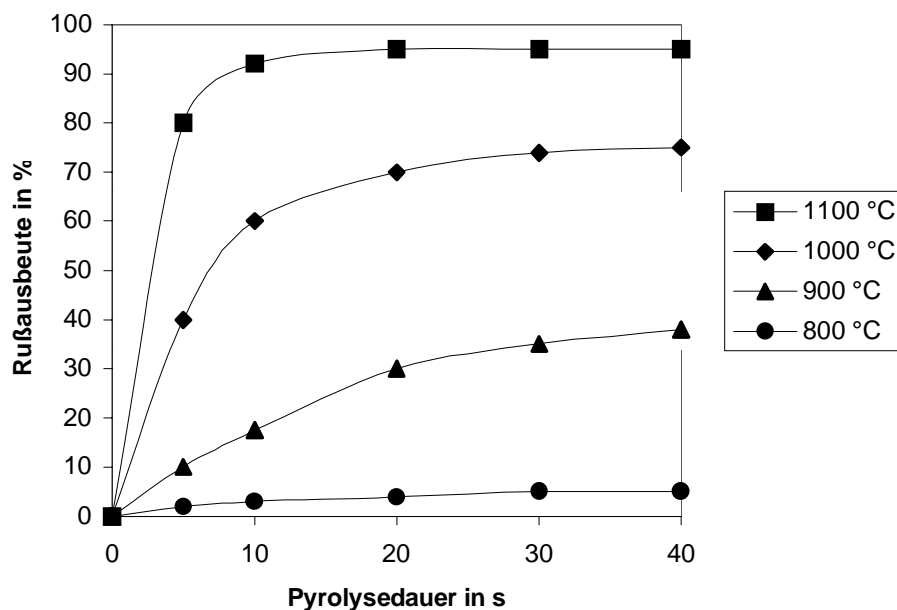


**Abb. 77:** Bildung weiterer PAH in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bei der Pyrolyse von Probe 5 (fett- und överschmutzte Betriebsmittel), pyrolysierte Menge: 100 mg

## 8.20. Einfluß der Verweilzeit auf die Bildung von PAH

Ein weiterer wichtiger Pyrolyseparameter ist die Verweilzeit der Pyrolyseprodukte in der heißen Zone der Pyrolyseapparatur. Mit zunehmender Pyrolysedauer steigt der Literatur zufolge der Anteil an PAH im Pyrolysat durch Sekundärreaktionen [109, 115-117]. So sollen beispielsweise die Produktöle aus der Wirbelschichtpyrolyse einen geringeren Anteil an höherkondensierten Aromaten besitzen als Pyrolyseöle aus der Drehtrommelpyrolyse, was mit der geringeren Verweilzeit der Pyrolysegase im Fluidbettreaktor begründet wird [103].

Ein weiteres Indiz für die Abhängigkeit der PAH-Bildung von der Verweilzeit ist die Rußbildung bei der Pyrolyse von aromatischen Substanzen wie Benzol (Abb. 78) oder Naphthalin [118]. Dabei erfolgt die Bildung von Ruß bzw. von Rußprecursoren wie Pyren oder höheren PAH um so schneller, je ausgedehnter die zu pyrolysierenden aromatischen Systeme sind.



**Abb. 78: Rußausbeute bei der Pyrolyse von Benzol in Abhängigkeit von Temperatur und Pyrolysedauer [115]**

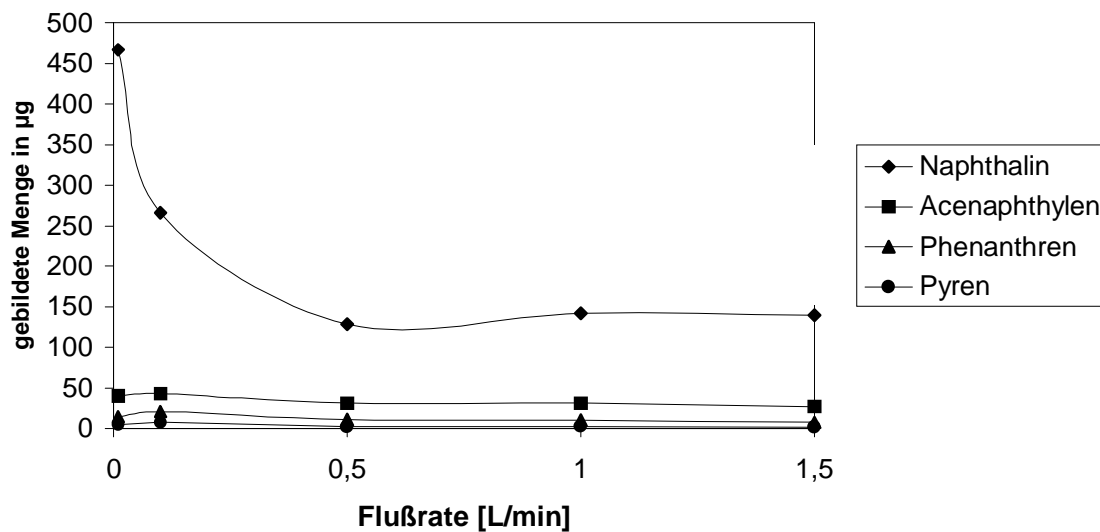
In der Anlage der SPG ist die Verweilzeit der primären Pyrolyseprodukte (Pyrolysegas) im Drehrohrföfen abhängig von der Abfalleintragsrate. Durch die schlagartige Freisetzung flüchtiger Bestandteile wird innerhalb des Drehrohres ein Druck aufgebaut, der die gasförmigen Pyrolyseprodukte aus dem Ofen in die Gaskühlung überführt. Je geringer die Abfallaufgabe, desto geringer ist demzufolge die Flußrate und damit umso höher die

Verweilzeit des Pyrolysegases in der Pyrolysezone. Wie in **Abschnitt 8.8** beschrieben, enthalten die Pyrolyseölproben aus der frühen Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs (Proben VIII, IX und X) hohe Konzentrationen an aromatischen Inhaltstoffen, während im Pyrolyseöl aus dem laufenden Betrieb der Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffen deutlich überwiegt. Während dieser frühen Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs betrug die Abfallaufgabemenge nur 1-2 t/h, während diese Rate mittlerweile bei 4-6 t/h liegt, so daß die Verweilzeit des Pyrolysegases im Drehrohr deutlich niedriger als zu Beginn des kommerziellen Betriebs sein sollte.

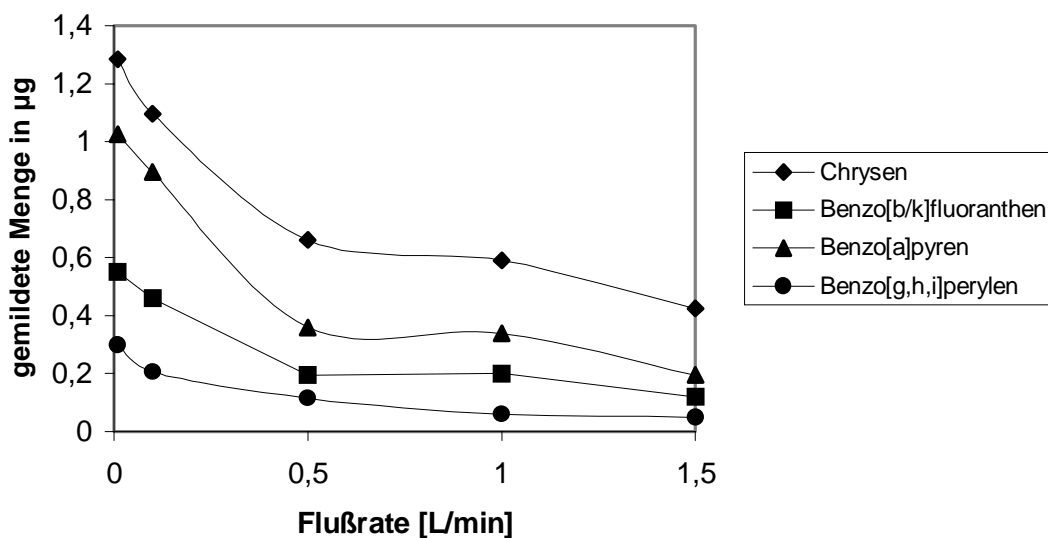
Bei der verwendeten Laborpyrolyseapparatur (**Abschnitt 7.13**) handelt es sich um ein offenes System, in dem die Verweilzeit des gebildeten Pyrolysegas von der Flußrate des Stickstoffstromes abhängt. Durch Variation der Flußrate kann die Verweilzeit beeinflusst werden. Je höher die Flußrate, desto geringer ist die Verweilzeit, über die jedoch keine exakten Angaben gemacht werden können, da es gerätebedingt zu Verwirbelungen und Pulsationen innerhalb des Systems kommt.

Tatsächlich zeigt sich bei den niedrigen Flußraten (lange Verweilzeit) eine Zunahme der polycyclischen aromatischen Verbindungen. Insbesondere die Naphthalinmenge steigt überproportional an, während die Menge an Acenaphthylen, Phenanthren und Pyren bei der geringsten Flußrate wieder etwas abnimmt (**Abb. 79**). Eine Ursache sind möglicherweise Folgereaktionen zum Aufbau höherkondensierter Aromaten wie Benzofluoranthenen und Benzopyrenen (**Abb. 80**).

Ob die gesteigerte Abfallaufgaberate und die daraus resultierenden geringeren Verweilzeiten der primären Pyrolyseprodukte innerhalb des Drehrohrofens der SPG oder eine durch Alterung der Anlage hervorgerufene mögliche Verschlechterung des Wärmeübergangs zur Veränderung der Zusammensetzung des Pyrolyseöles und einer damit verbundenen geringeren Aromatizität geführt hat, liegt im Bereich der Spekulation. Die genaue Ursache für die unterschiedliche Zusammensetzung der Pyrolyseöle vor allem in Bezug auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe kann somit nicht erschöpfend geklärt werden.



**Abb. 79:** Bildung von Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren und Pyren in Abhängigkeit von der Flußrate (Probe 4, Rückstände aus der Kunststoffherstellung), pyrolysierte Menge: 100 mg



**Abb. 80:** Bildung von Chrysen, Benzo[b/k]fluoranthren, Benzo[a]pyren und Benzo[g,h,i]perylene in Abhängigkeit von der Flußrate (Probe 4, Rückstände aus der Kunststoffherstellung), pyrolysierte Menge: 100 mg



## 9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen über die Zusammensetzung von Pyrolyseprodukten aus einer Pyrolyseanlage zur thermischen Behandlung mit dem Ziel der rohstofflichen Verwertung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Gehalte an potentiellen Chemierohstoffen wie BTX-Aromaten, Naphthalin und anderen PAH sowie Phenolen gelegt.

Dazu wurde Probenmaterial aus verschiedenen Zeitabschnitten sowohl des Versuchsbetriebs der Anlage von 1984-1987 als auch aus dem kommerziellen Betrieb von 1996 bis März 1998 auf den Gehalt an BTX-Aromaten, PAH, PASH und Phenolen untersucht. Zusätzliche Ergebnisse lieferten IR- und NMR-spektroskopische Messungen sowie Elementaranalysen. Weiterhin wurden Pyrolyseexperimente in einem Laborpyrolyseofen unter Variation der Pyrolyseparameter Inputmaterial, Pyrolysetemperatur und Flußrate durchgeführt und die Bildungsraten von ausgewählten PAH untersucht.

Die Pyrolyseöle aus dem Versuchsbetrieb sowie aus der Erprobungsphase des kommerziellen Betriebs bestehen überwiegend aus aromatischen Inhaltstoffen und stellen ein dem Steinkohlenteer ähnliches Material dar. Gestützt wird diese Aussage durch die Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren. Der Anteil an BTX-Aromaten liegt durchschnittlich bei 10-20 %. Weitere wichtige Inhaltstoffe sind Naphthalin mit bis zu 10 % sowie Methylnaphthaline, Biphenyl, Acenaphthylen, Phenanthren, und Pyren mit Gehalten von > 0,5 %.

Das Pyrolyseöl aus dem laufenden Betrieb dagegen enthält hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe und einen geringeren Aromatenanteil (10 % BTX-Aromaten, 1 % Naphthalin) und ist eher mit einem Dieselöl vergleichbar. Der Anteil an Benzo[a]pyren liegt jedoch nach wie vor über 0,005 %, was gemäß den gesetzlichen Bestimmungen eine Kennzeichnung als cancerogenes Material erforderlich macht [119]. Eine andere Verwendung als die thermische Verwertung (Verbrennung) erscheint zur Zeit nicht sinnvoll.

Die Ergebnisse der Laborpyrolysen zeigen, daß sowohl die Natur des Inputmaterials als auch die Pyrolysetemperatur und die Verweildauer des Pyrolysegases im Reaktor im Zusammenhang mit der Menge an gebildeten PAH stehen, wobei die Art des Inputmaterials den geringsten, die Pyrolysetemperatur dagegen den größten Einfluß hat. Speziell im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C ist eine starke Zunahme an gebildeten PAH zu beobachten.

Um die Natur der Pyrolyseöle vor allem in Hinsicht auf ihren Aromatengehalt fortlaufend zu kontrollieren, hat sich die IR-Spektroskopie als effektivste und schnellste Methode erwiesen. Stichprobenhaft sollte weiterhin der Gehalt an BTX-Aromaten sowie der EPA-PAH und damit die Konzentration der wichtigsten aromatischen Inhaltstoffe überprüft werden.

Die Pyrolyseöle enthalten neben den PAH auch heterocyclische aromatische Verbindungen wie PASH und PANH, die innerhalb dieser Arbeit nur zum Teil untersucht wurden. Gerade die stickstoffhaltigen Heterocyclen besitzen eine gewisse Wasserlöslichkeit und stellen als schwerabbaubare Verbindungen Problemstoffe in der Abwasserreinigung dar. Aus diesem Grund sollte in Zukunft das Vorkommen von stickstoffhaltigen aromatischen Substanzen in Pyrolyseölen und im Abwasser der Anlage, ihr Abbauverhalten sowie Möglichkeiten zu ihrer Eliminierung untersucht werden.

## 10. Literatur

- [1] W. Kaminsky, H. Sinn, Pyrolyse, in: Recycling von Kunststoffen (Hrsg.: G. Menges, W. Michaeli, M. Bittner), Carl Hanser Verlag, München (1992) S. 243-252
- [2] M. Teller, H. März, Thermische Behandlung von Sonderabfällen, Der Thermo-Cycling-Prozeß, in: Sonderabfallwirtschaft (Hrsg.: K. J. Thomé-Kozmiensky), EF-Verlag, Berlin (1993) S. 303-320
- [3] W. Bischofsberger, R. Born, Verfahrens- und umwelttechnische Analyse neuer thermischer Prozesse in der Abfallwirtschaft Phase 1: Pyrolyse, Berichte aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitswesen, Nr. 89, Technische Universität München (1989) S. 5-28
- [4] K. Löhr, M. Melchiorre, B.-U. Kettmann, Aufbereitungstechnik, Carl Hanser Verlag, München (1995) S. 95
- [5] M. Teller, Verwertung von Mischfraktionen aus der DSD-Sammlung durch Pyrolyse, in: Erfassung und Verwertung von Kunststoff (Hrsg.: H. Sutter), EF-Verlag, Berlin (1993) S. 215-225
- [6] H. Moll, H. Hille, D. Maskuszies, Salzgitter-Pyrolyse, in: Sonderabfallwirtschaft (Hrsg.: K. J. Thomé-Kozmiensky), EF-Verlag, Berlin (1993) S. 295-301
- [7] E. Walter, Bau und Erprobung einer Pyrolyseanlage zur Beseitigung von Sonderabfällen mit Rohstoff- und Energierückgewinnung, Forschungsbericht T 86-125, Bundesministerium für Forschung und Technologie (1986) S. 8-85
- [8] R. Rosemann, W. Lorenz, M. Bahadir, H. Hopf, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Benzenes and Biphenyls – Pollutants in Products of a Waste Pyrolysis Plant, Fres. Envir. Bull. 7 (1998) 289-294
- [9] F. Otto, G. Leupold, H. Parlar, R. Rosemann, M. Bahadir, H. Hopf, Chlorinated diphenokinones – a new class of dioxine isomeric compounds discovered in flyash-, slag- and pyrolysisoil samples by a new analytical method using HPLC-ECD and HRGC-MS, Anal. Chem. 70 (1998) 2831-2838
- [10] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim Bd. 6 (1981) S. 540ff
- [11] F. Korte, Lehrbuch der Ökologischen Chemie, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart (1992) S. 118

- [12] [http://www.greenpeace.de/GP\\_SYSTEM/GPFRAM10.HTM](http://www.greenpeace.de/GP_SYSTEM/GPFRAM10.HTM)
- [13] H.-G. Franck, Industrielle Aromatenchemie, Springer Verlag, Berlin, (1987) S. 27ff
- [14] W. Jaumann, Entaschung und Fraktionierung von Steinkohlenteerpech mit Hilfe dichter Gase, Dissertation, Erlangen (1988)
- [15] J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Coal, Marcel Dekker, New York (1994) S. 277
- [16] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 8 (1974) S. 158-194
- [17] J. J. McKetta, Petroleum Processing Handbook, Marcel Dekker, New York (1992) S. 349ff
- [18] K. H. Redepenning, Pyrolytische Verwertung von Rest- und Altkunststoffen, in: Erfassung und Verwertung von Kunststoff (Hrsg.: H. Sutter), EF-Verlag, Berlin (1993) S. 249-269
- [19] H. P. Wenning, The VEBA OEL technology pyrolysis process, J. Anal. Appl. Pyrolysis 25 (1993) 301-310
- [20] Th. C. Koch, J. Seeberger, H. Petrik, Ökologische Müllverwertung, 4. Auflage, Verlag C. F. Müller, Karlsruhe, (1992), S. 31-55
- [21] Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1997) S. 427
- [22] K. J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.) Thermische Abfallbehandlung, 2. Auflage, EF-Verlag, Berlin (1994) S. 27
- [22a] a. a. O., S. 285ff
- [23] H. v. Köller, Abfallrecht der dritten Generation, in J. Kormann, Hrsg., Abfallrecht und Abfallwirtschaft, Kommunalschriften Verlag, München (1993) S. 9-18
- [24] Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen, Heider-Verlag, Bergisch Gladbach (1990) S. 5-10
- [25] H. v. Köller, Rechtliche Anforderungen an die Entsorgung von Sonderabfällen, in: K. J. Thomé-Kozmiensky, Hrsg., Sonderabfallwirtschaft, EF-Verlag, Berlin, (1993), S. 5-28
- [26] J. Schmidt-Wottrich, S. Jungnickel, Abfallrecht, in: Umweltrecht (Hrsg.: M. Beck), Vogel Buchverlag, Würzburg, (1994), S. 119-154
- [27] K. J. Thomé-Kozmiensky, U. Pahl, Anwendung des Thermoselect-Verfahrens zur Klärschlamm Entsorgung und Altlastensanierung, in: Thermose-

- lect-Verfahren zur Ent- und Vergasung von Abfällen, EF-Verlag, Berlin (1994) S. 139-191
- [28] R. Scholz, Thermische Verfahren zur Abfallbehandlung; Prozeßführung, Bausteine und Bewertung, in: Thermische Abfallentsorgung, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995) S. 1-47
- [29] H. Moll, H. Lorson, Pyrolyse von kunststoffhaltigen Abfällen im Drehrohr, in: Erfassung und Verwertung von Kunststoff (Hrsg.: H. Sutter), EF-Verlag, Berlin (1993) S. 203-213
- [30] R. Stahlberg, Thermoselect: Energie- und Rohstoffgewinnung aus Restabfall, in: Sonderabfallwirtschaft (Hrsg.: K. J. Thomé-Kozmiensky), EF-Verlag, Berlin (1993) S. 337-351
- [31] R. Stahlberg, Möglichkeiten der thermischen Abfallbehandlung und –verwertung, Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 55, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1993) S. 39-54
- [32] Anonymus, Thermische Entsorgungsanlagen, Economica Verlag GmbH, Bonn (1996)
- [33] F. J. Schweitzer, Thermoselect-Verfahren zur Ent- und Vergasung von Abfällen, EF-Verlag, Berlin (1994) S. 3-207
- [34] K. Keldenich, Großtechnische Anwendung der Pyrolyse in: Pyrolyse von Siedlungsabfällen, LWA-Materialien Nr. 2/92, Landesamt für Wasser und Abfall, Düsseldorf (1992) S. 21-30
- [35] M. Frede, W. Ruckdeschel, Pyrolyse-Verfahren zur Restmüllbehandlung in Bayern, UWSf-Z. Umweltchem. Ökotox. 8 (1996) 207-212
- [36] B. Lezenik, Aktueller Stand des Schwelbrennverfahrens, in: Pyrolyse von Siedlungsabfällen, LWA-Materialien Nr. 2/92, Landesamt für Wasser und Abfall, Düsseldorf (1992) S. 31-58
- [37] H. J. Berwein, A. Kanczarek, Das Schwel-Brenn-Verfahren zur Entsorgung von Restmüll und Klärschlamm, in: Möglichkeiten der thermischen Abfallbehandlung und –verwertung, Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 55, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1993) S. 55-69

- [38] B. M. Wolf, C. Franzen, Aktueller Stand der Pyrolyse von Siedlungsabfällen. in: Pyrolyse von Siedlungsabfällen, LWA-Materialien Nr. 2/92, Landesamt für Wasser und Abfall, Düsseldorf (1992) S. 59-78
- [39] T. März, Pyrolyse als Libero, Institut für ökologisches Recycling, Eigenverlag, Berlin (1991) S. 5-43
- [40] K. O. Tillmann, Handbuch Abfallwirtschaft und Recycling, F. Viehweg & Sohn, Braunschweig (1993) S. 332-337
- [41] W. Kaminsky, Pyrolyse von Kunststoffen in der Wirbelschicht, in: H. Sutter, Erfassung und Verwertung von Kunststoff, EF-Verlag, Berlin (1993) S. 187-201
- [42] U. Steffensen, Pyrolyse von Sonderabfällen in der Wirbelschicht, in: Entsorgung von ölhaltigen Sonderabfällen nach dem Hamburger Verfahren, Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1990)
- [43] U. Prösch, Pyrolyse von Kunststoffen aus der Hausmüllsortierung, Dissertation, Hamburg (1988)
- [44] N. Grittner, W. Kaminsky, G. Obst, Fluid bed pyrolysis of anhydride-hardened epoxy resins and polyether-polyurethan by the Hamburg process, J. Anal. Appl. Pyrolysis 25 (1993) 293-299
- [45] J. Koch, Pyrolyse von estnischem Ölschiefer und Ölschlämmen aus dem Kiviter-Prozeß in der Wirbelschicht, Dissertation, Hamburg (1995)
- [46] O. Kock, W. Kaminsky, W. Sinn, Pyrolysis of Fusen, J. Anal. Appl. Pyrolysis 25 (1993) 285-291
- [47] W. Kaminsky, Entsorgung von ölhaltigen Sonderabfällen nach dem Hamburger Pyrolyseverfahren, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1990)
- [48] S. Schädel, Untersuchungen zur Nachenthalogenierung von Pyrolyseprodukten mit Hilfe von Natriumdampf, Dissertation, Hamburg (1994)
- [49] F. K. Marscheider, Propen- und Pyrolysegaskonvertierungsversuche zur Verbesserung der Produktstruktur des Hamburger Pyrolyseverfahrens, Dissertation, Hamburg (1992)
- [50] Q. Song, Verbesserung der Produktstruktur von Pyrolysegasen aus einer Wirbelschicht an einem nachgeschalteten Zeolith-Katalysator, Dissertation, Hamburg (1991)

- [51] SPG, Sicherheitsanalyse, 4. Fortschreibung, (1995), S. 58ff
- [52] W. Wenz, Untersuchungen zur Bildung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in brennerstabilisierten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe und Gemischzusammensetzungen, Dissertation, Darmstadt (1983)
- [53] M. Zander, Polycyclische Aromaten, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1995) S. 188ff
- [54] M. Takatsu, T. Yamamoto, Analysis of soot from the combustion of Alkylbenzenes, J. Anal. Appl. Pyrolysis 26 (1993) 53-64
- [55] D. Bunthoff, Bildungskinetik der BTX-Aromaten bei der Druckpyrolyse von Steinkohlen in Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre, Dissertation, Essen (1982)
- [56] S. Stein, Thermal Reactions and properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, Acc. Chem. Res. 24 (1991) 350- 356
- [57] R. Buser, H. P. Bosshardt, C. Rappe, Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of PCBs, Chemosphere 7 (1978) 109-119
- [58] J. Theisen, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, A. Poppe, H. Friege, Entstehung von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDFs) und Dibenzo(p)dioxinen (PCDDs) durch Pyrolyse von Ugilec 141, in: VDI-Berichte 634, VDI-Verlag, Düsseldorf (1987) S. 265-276
- [59] Z. Minghui, B. Zhicheng, X. Xiaobai, W. Kenu, Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from the pyrolysis of hexachlorocyclohexane in the presence of iron(III)oxide, Chemosphere 32 (1996) 595-602
- [60] R. Luijk, H. A. J. Govers, The formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) during pyrolysis of polymer blends containing brominated flame retardants, Chemosphere 25 (1992) 361-374
- [61] J. Zhang, Pyrolyse von wäßrigen und festen Sonderabfällen aus der Wirbelschicht, Dissertation, Hamburg (1994)
- [62] R. Knümann, Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten von Polyvinylchlorid, Dissertation, Darmstadt (1993)
- [63] A. Hornung, Entwicklung eines Verfahrens zur fraktionierten thermischen Zersetzung von Kunststoffen, VDI Reihe 3 Nr. 484, VDI Verlag, Düsseldorf (1997)
- [64] P. T. Williams, S. Besler, D. T. Taylor, The batch pyrolysis of tyre waste – fuel properties of the derived pyrolytic oil and overall plant economics, Journal of Power and Energy 207 (1993) 55-63

- [65] B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot M. A. Poirier, Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres-Comparison with petroleum naphtha, *Fuel* 74 (1995) 1589-1594
- [66] C. S. Avenell, C. I. Sainz-Diaz, A. J. Griffiths, Solid waste pyrolysis in a pilot-scale batch pyrolyser, *Fuel* 75 (1996) 1167-1174
- [67] M. Wey, B. Liou, S. Wu, C. Zhang, The autothermal pyrolysis of waste tires, *Journal of the Air & Waste Management Association* 45 (1995) 855-863
- [68] S. Mirmiran, H. Pakdel, C. Roy, Characterization of used tire vacuum pyrolysis oil: nitrogenous compounds from the naphtha fraction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 22 (1992) 205-215
- [69] Y. Liu, Pyrolyse von Degradationsprodukten aus Steinkohle – Charakterisierung der Teere und Kokse im Hinblick auf Struktur und Reaktivität der Kohle, Dissertation, Essen (1996)
- [70] T. Fürtjes, Die H-Donor-Eigenschaft verschiedener Steinkohlen und ihre Anwendung bei der Co-Pyrolyse mit Kunststoffen, Dissertation, Essen (1994)
- [71] M. Schaffie-Darbaseabi, Thermoanalytische Grundlagenuntersuchungen zum Pyrolyseverhalten von Erdöldestillationsrückständen und deren Fraktionen, Dissertation, Clausthal (1995)
- [72] US-EPA, Test-Method: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Method 610, 1982
- [73] WHO (1971), International Standards for Drinking Water, 3<sup>rd</sup> Edition, Genf
- [74] Trinkwasserverordnung (22.05.1986): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe; Bundesgesetzblatt Teil 1 Nr. 22, 760-773
- [75] A. Paschke, Beitrag zur Untersuchung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Schmierölen und Mineralölen, Dissertation Hamburg (1993)
- [76] M. Zander, Anthropogenic Compounds, Springer Verlag, Heidelberg (1980) S. 109-131
- [77] C. A. Menzie, B. B. Potocki, J. Santodonato, Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1278-1284
- [78] R. Koch, B. O. Wagner, Umweltchemikalien, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989) S. 331-352
- [79a] a. a. O., S. 82-85
- [79b] a. a. O., S. 302-306
- [79] Rippen, Handbuch Umwelt-Chemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, ecomed Verlag



- [80] J. Jacob, W. Karcher, J. J. Belliardo, P. J. Wagstaffe, Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 323 (1986) 1-10
- [81] Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance – their occurrence, toxicity and the development of high purity certified reference materials Part 1, *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1984) 101-114
- [82] J. Jacob, Sulfur analogues of polycyclic aromatic hydrocarbons (thiaarenes), cambridge university press, Cambridge (1990) 1-111
- [83] Y. Cohen, Z. Aizenshtat, Isothermal fluidized-bed studies on the kinetics and pyro-products of linear and branched poly(p-phenylene sulfide) and proposed mechanisms, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 27 (1993) 131-143
- [84] R. M. Davidson, Quantifying organic sulfur in coal, *Fuel* 73 (1994) 988-1005
- [85] S. A. Wise, B. A. Benner, S. N. Chesler, L. R. Hilpert, C. R. Vogt, W. E. May, Characterization of the Polycyclic aromatic Hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3067-3077
- [86] S. A. Wise, B. A. Benner, G. D. Byrd, S. N. Chesler, R. E. Rebbert, M. M. Schantz, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material, *Anal. Chem.* 60 (1988) 887-894
- [87] P. C. Hansen, C. A. Eckert, An improved transpiration method for the measurement of very low vapor pressures, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 1-3
- [88] J. Rolfes, J. Andersson, Selektive Detektion von aromatischen Schwefelheterocyclen, *GIT Laborzeitschrift* (1/1997) 16-21
- [89] H. Zobel, D. Radeck, M. Gutmann, Die Strukturanalyse von heteroverbindungshaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mittels HPLC, in: *Freiberger Forschungshefte A781, Beiträge zur Analytik von Kohleölen in Hydrier- und Pyrolyseprozessen von Braunkohlen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1989) S. 28-43
- [90] G. Grimmer, J. Jacob, K. W. Naujak, Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, Part 3. Inventory by GCGC/MS - PAH in environmental Materials, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314 (1983) 29-36
- [91] G. Grimmer, J. Jacob, K. W. Naujak, Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, Part 1. Inventory by GCGC/MS - PAH in environmental Materials, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 306 (1981) 347-355

- [92] G. Grimmer, H. Böhnke, Anreicherung und gaschromatographische Profil-Analyse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Schmieröl, *Chromatographia* 9 (1976) 30-40
- [93] Ringversuche zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, DGMK-Projekt 159 (1983) S. 1-16
- [94] P. T. Williams, R. P. Bottrill, Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil, *Fuel* 74 (1995) 736-742
- [95] K. Weissermehl, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993) S. 309-396
- [96] H. Moll, H. Lorson, Betriebserfahrungen mit dem Pyrolyseteil des NOELL-Konversionsverfahrens, in: *Noell-Konversionsverfahren zur Verwertung und Entsorgung von Abfällen* (Hrsg.: J. Carl), EF-Verlag, Berlin (1994) S. 55-68
- [97] M. Wobst, Untersuchungen der Flächenbelastung nach Wohnungsbränden mit PASH, PAH und PCDD/F, Diplomarbeit, Braunschweig (1998)
- [98] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart (1991) S. 36
- [99] DIN 38409, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung von Kohlenwasserstoffen H 18 (1981) S. 1-10
- [100] R. V. Pindoria, A. Megaritis, Ioannis N. Chatzakis, L. S. Vasanthakumar, S. Zhang, M. Lazaro, A. A. Herold, X. A. Garcia, A. L. Gordon, R. Kandiyoti, Structural characterization of tar from a coal tar gasification plant – Comparison with a coke oven tar and a crude oil flash-column residue, *Fuel* 76 (1997) 101-113
- [101] M. Granda, R. Menéndez, S. R. Moinelo, J. Bermejo, C. E. Snape, Mass spectrometric characterization of polynuclear aromatic nitrogen compounds in coal tar pitches separated by extrography, *Fuel* 72 (1993) 19-23
- [102] H. Hellmann, *Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen*, VCH-Verlag, Weinheim (1995) S. 17-33
- [103] W. Kaminsky, H. Sinn, Petrochemische Verfahren zur Kunststoffverwertung, in: *Die Wiederverwertung von Kunststoffen* (Hrsg.: J. Brandrup), Carl Hanser Verlag, München (1995) S. 440-450
- [104] B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot, M. A. Poirier, Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres – comparison with petroleum naphtha, *Fuel* 74 (1995) 1589-1594

- [105] S. K. Konar, D. G. B. Boocock, Vinnie Mao, J. Liu, Fuels and chemicals from sewage sludge: 3. Hydrocarbon liquids from the catalytic pyrolysis of sewage sludge lipids over activated alumina, *Fuel* 73 (1994) 642-646
- [106] P. A. Horne, P. T. Williams, Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM-5 catalyst: effect of catalyst dilution on product yields, *Fuel* 9 (1995) 1043-4050
- [107] P. T. Williams, P. A. Horne, The Influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils, *Fuel* 74 (1995) 1839-1851
- [108] T. P. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York (1995) S. 1-205
- [109] P. T. Williams, S. Besler, Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste derived pyrolytic oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 30 (1994) 17-33
- [110] K. H. van Heck, B. O. Strobel, W. Wanzl, Coal utilization processes and their application to waste recycling and biomass conversion, *Fuel* 73 (1994) 1135-1143
- [111] P. T. Williams, The molecular weight range of pyrolytic oils derived from tyre waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 29 (1994) 111-128
- [112] M. Blazsó, Polyaromatization in common synthetic polymers at elevated temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 25 (1993) 25-35
- [113] P. A. Horne, P. T. Williams, Influence on the products from the flash pyrolysis of biomass, *Fuel* 75 (1996) 1051-1059
- [114] M. Rumphorst, Untersuchungen zur Verfahrenstechnik der Klärschlamm-pyrolyse und der Verwendbarkeit des Pyrolysekokses, *Berichte des Forschungszentrums Jülich* (1994) 1-135
- [115] C. M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, Tar formation under different biomass gasification conditions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 29 (1992) 169-181
- [116] P. T. Williams, P. A. Horne, D. Taylor, Polycyclic aromatic hydrocarbons in polystyrene derived pyrolysis oil, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 25 (1993) 325-334
- [117] Z. Renjun, *Fundamentals of Pyrolysis in Petrochemistry and Technology*, CRC Press, Boca Raton (1993) S. 63
- [118] A. Jess, Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels, *Fuel* 75 (1996) 1441-1448

- [119] Verordnung zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung, zur Aufhebung der Gefährlichkeitsmerkmalsverordnung und zur Änderung der ersten Verordnung zum Sprengstoffgesetz, Teil I, § 35, 6. Abschnitt (1993) S. 1799